

**Die Koordinationschemie der Elemente
Ruthenium, Osmium und Vanadium mit
makrocyclischen Liganden**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
MARTIN KÖPPEN

Bochum 1987

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1983 bis Februar 1987 am
Lehrstuhl für anorganische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum
durchgeführt.

Referent:

Prof.Dr.K.Wieghardt

Koreferent:

Prof.Dr.mult.A.Haas

Tag der mündlichen Prüfung:

16.7.1987

Inhalt:

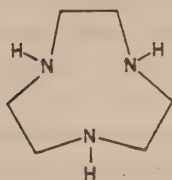
	Seite
1. Einleitung	1
2. Ruthenium	3
3. Osmium	19
4. Vanadium	22
5. Experimenteller Teil	39
6. Infrarotspektren	51
7. UV/VIS-Spektren	59
8. Cyclovoltammogramme	71
9. Protokolle der Magnetmessungen	72
10. Literaturverzeichnis	82
11. Zusammenfassung	89

Abkürzungen:

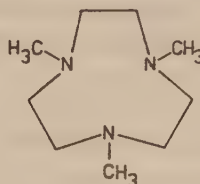
Å	Angström
Ac	Acetat
bipy	Bipyrididyl
B.M.	Bohr'sches Magneton
B.O.	Bindungsordnung
CV	cyclische Voltammetrie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ϵ	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
e^-	Elementarladung, Elektron
en	Ethylendiamin
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
IR	Infrarot
λ	Wellenlänge
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
NHE	Standardwasserstoffelektrode
nm	Nanometer
UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbar
V	Volt
vs	gegen

1. Einleitung

Die Komplexchemie der Liganden 1.4.7.-Triazacyclononan (nane) und N,N',N''-Trimethyl-1.4.7.-Triazacyclononan (Me₃nane) mit vielen Übergangsmetallen ist in den letzten Jahren intensiv untersucht worden.



nane



Me₃nane

So konnte gezeigt werden, daß die Liganden mit den Übergangsmetallen Chrom [1], Molybdän [2], Wolfram [3], Mangan [4], Eisen [5], Kobalt [6] und Rhodium [7] monomere Komplexe des Typs LMX_3 bilden (L = Ligand, M = Übergangsmetall, X = Halogen). Es handelt sich in allen Fällen um Neutralkomplexe, bei denen das Übergangsmetall die Oxidationsstufe (+III) besitzt. Die Komplexe sind oktaedrisch gebaut, wobei eine Dreiecksfläche von dem Liganden und die andere Dreiecksfläche von den drei Halogenatomen besetzt wird (faciale Koordination des Liganden).

Viele dieser Komplexe LMX_3 lassen sich durch Solvolyse in mehrkernige Komplexe des betreffenden Metallatoms überführen. Diese Mehrkernkomplexe weisen oft ungewöhnliche Eigenschaften wie ferro- und antiferromagnetische Kopplungen oder Metall-Metall-Bindungen auf. Andere dieser Verbindungen haben als Modellkomplexe Bedeutung in der bioanorganischen Chemie [8].

So erschien es interessant, die Komplexchemie der Elemente Ruthenium, Osmium und Vanadium mit den oben genannten Liganden zu er-

forschen. Die Frage, warum ausgerechnet diese drei Elemente ungewöhnliche Komplexe bilden sollten, ist einfach zu beantworten: bei zweikernigen Rutheniumkomplexen wurde erstmals das Phänomen der gemischt-valenten ("mixed-valence") Komplexe entdeckt [9], zweikernige Osmiumkomplexe mit dreizähligen cyclischen Aminliganden sind noch gänzlich unbekannt, und stabile Vanadiumverbindungen existieren in den Oxidationsstufen (-I) bis (+V); Mehrkernkomplexe des Vanadiums sollten ungewöhnliche magnetische Eigenschaften besitzen. Darüberhinaus haben Vanadium-Mehrkernkomplexe bioanorganische Bedeutung [10], [11].

Das erste Ziel dieser Untersuchungen war also die Darstellung der Neutralkomplexe LMX_3 ($M = Ru, Os, V$). Sollte dieses gelingen, war der nächste Schritt die Darstellung von mehrkernigen Komplexen dieser Übergangsmetalle, deren spektroskopische und magnetische Eigenschaften es zu untersuchen galt.

2. Ruthenium

Wird handelsübliches $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Dimethylsulfoxid zum Sieden erhitzt, so erhält man eine orangefarbene, klare Lösung. Wird diese Lösung mit dem Liganden nane versetzt und 10 Minuten auf 100°C erhitzt, so fällt ein blaßgelber Niederschlag aus. Die Elementaranalyse der Verbindung zeigt, daß sich pro Ligandenmolekül ein Rutheniumatom, ein Lösungsmittelmolekül Dimethylsulfoxid sowie drei Chloridionen befinden. Es handelt sich bei der Verbindung um $[\text{naneRu}(\text{DMSO})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [12].

Wird diese Verbindung fünf Minuten in konzentrierter Salzsäure zum Sieden erhitzt, so fällt sofort ein orangefarbener Feststoff aus der zuvor klaren gelben Lösung aus.

Die Elementaranalyse zeigt ein Ligand zu Chlorid-Verhältnis von 1 : 3 an. Das Infrarotspektrum der Substanz ist typisch für Verbindungen des Typs naneMX_3 (mit $\text{X} = \text{Halogen}$) [13], [14].

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität der Verbindung ergibt ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} von 2.16 Bohrschen Magnetonen (B.M.) bei 293 K, was gut mit Literaturwerten von Rutheniumkomplexen der Oxidationsstufe (+III) übereinstimmt (z.B. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$: $\mu_{\text{eff}} = 2.17$ B.M.) [15].

Die Substanz ist als Neutralkomplex in allen gängigen Lösungsmitteln wie z.B. Wasser, Aceton, Ethanol, Methanol, Dimethylformamid, Acetonitril und Dimethylsulfoxid unlöslich.

Analog zu dem Komplex $[\text{naneRuCl}_3]$ konnte auch der Komplex $[\text{naneRuBr}_3]$ synthetisiert werden. Dazu wurde $[\text{naneRu}(\text{DMSO})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ in wäßriger 48 prozentiger Bromwasserstoffsäure 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Die entstehende rostbraune Verbindung zeigt ein im Bereich von $4000\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ zu $[\text{naneRuCl}_3]$ identisches Infrarotspektrum; das effektive magnetische Moment der Verbindung beträgt $\mu_{\text{eff}} = 2.19$ B.M.

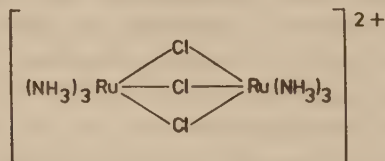
Das Hydrolyseverhalten von $[\text{naneRuCl}_3]$ in Wasser

Wird eine Suspension von $[\text{naneRuCl}_3]$ in Wasser auf 80° C erhitzt, so tritt nach etwa zehn Minuten eine tiefdunkelblaue Färbung der Lösung auf. Nach Zugabe von Natriumhexafluorophosphat zu der klaren Lösung und Kühlung fallen über Nacht dunkelblaue, nadelförmige Kristalle aus.

Die Elementaranalyse ergibt ein Verhältnis von $\text{nane} : \text{Cl}^- : \text{PF}_6^-$ von $2 : 3 : 2$.

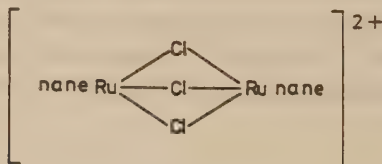
Das UV/VIS - Spektrum der Substanz zeigt vier Banden bei 608 nm ($\epsilon = 6600 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 440 nm ($\epsilon = 400 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 350 nm ($\epsilon = 750 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 290 nm ($\epsilon = 1000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Ein nahezu identisches UV/VIS-Spektrum zeigt das folgende Ion [16]:



Diese Verbindung wird durch die Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Rutheniumtrichlorid in Wasser synthetisiert. Es handelt sich um einen gemischt-valenten Komplex, da beide Rutheniumatome nicht gleichzeitig die gleiche, ganzzahlige Oxidationsstufe besitzen können.

Es ist daher sinnvoll, die folgende Struktur für den nane -Komplex des Rutheniums anzunehmen:



Eine Magnetmessung der Substanz ergibt ein normales paramagnetisches Verhalten mit einem ungepaarten Elektron pro dimerer Rutheniumeinheit (2.03 B.M. bei 293 K). Dieses magnetische Moment entspricht auch dem für den Komplex $[(\text{NH}_3)_3\text{Ru } \mu\text{-Cl}_3 \text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ gefundenen Wert [16], [17].

Daß die $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3]^{2+}$ Einheit auch in wäßriger Lösung stabil ist, zeigt eine Messung des magnetischen Momentes des nane-Komplexes in Lösung nach EVANS [18]. Für die Lösung wird ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2.15$ B.M. bei 293 K ermittelt.

Die Oxidation von $[\text{naneRu } \mu\text{-Cl}_3 \text{Runane}](\text{PF}_6)_2$

Wird eine dunkelblaue Lösung von $[\text{naneRu } \mu\text{-Cl}_3 \text{Runane}](\text{PF}_6)_2$ in Wasser zwei Tage an der Luft unter Rückfluß erhitzt, so entsteht eine gelb-grüne, klare Lösung, aus der nach Zugabe von Natriumhexafluorophosphat und nach Kühlung gelb-grüne Kristalle ausfallen.

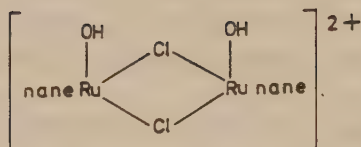
Die Elementaranalyse zeigt, daß das Verhältnis nane : Ru : Cl⁻ : PF₆⁻ 1 : 1 : 1 : 1 beträgt.

Das Infrarotspektrum der Substanz zeigt weiterhin eine scharfe OH-Valenzschwingung bei 3480 cm⁻¹, die nicht von Wasser herrühren kann, da eine H-O-H Deformationsbande bei 1615 cm⁻¹ fehlt, sondern auf eine OH-Gruppe hinweist.

Es läßt sich also unter Berücksichtigung der Elementaranalyse eine Summenformel $[\text{nane Ru (OH) Cl (PF}_6)_2]_n$ formulieren.

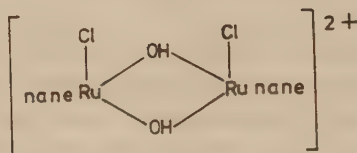
Daß es sich bei der Verbindung um keinen Einkernkomplex handeln kann, zeigt die Magnetmessung: die Substanz ist diamagnetisch. Es muß sich folglich um einen Mehrkernkomplex (wahrscheinlich einen Zweikernkomplex) handeln, bei dem sich zwischen den Rutheniumatomen eine Metall-Metall-Bindung mit der Bindungsordnung (B.O.) eins befindet.

Das UV/VIS - Spektrum des Komplexes stimmt mit dem der ebenfalls diamagnetischen Verbindung $[(\text{NH}_3)_3\text{Ru } \mu\text{-Cl}_3 \text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ überein [17]. Nimmt man also einen Zweikernkomplex an, so ergeben sich zwei Möglichkeiten, die Hydroxogruppen und die Chloridionen anzuordnen:



mit Chlorobrücken und terminalen Hydroxogruppen

oder



mit verbrückenden Hydroxogruppen und terminalen Chloroliganden.

Die beiden Strukturen lassen sich aber durch ihr Infrarotspektrum unterscheiden: die Ru-Cl-Valenzschwingung (bei einem terminal gebundenem Chloridion) erscheint im Spektrum bei 320 cm^{-1} [19], verbrückende Chloroliganden bei 270 cm^{-1} [16].

Das Infrarotspektrum der Substanz zeigt eine Bande bei 319 cm^{-1} . Im Bereich von 270 cm^{-1} zeigt sich keine Bande; es liegt also der Strukturvorschlag B vor, bei dem die Hydroxogruppen die Brückenliganden darstellen.

(Als Vergleichssubstanz zeigt auch der Komplex $[\text{naneRu } \mu\text{-Cl}_2 \text{ Runane}]^{2+}$ die Bande bei 270 cm^{-1} .)

Der obige Strukturvorschlag soll aber keine Aussage darüber treffen, ob die terminalen Chloroliganden *syn* oder *anti* zueinander stehen.

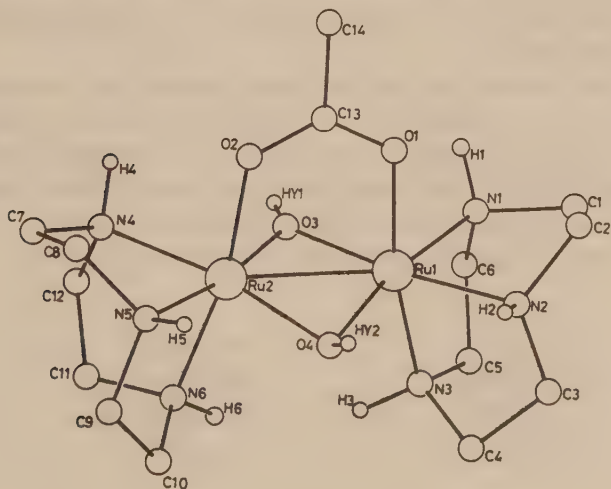
Die Hydrolyse von $[naneRuCl_3]$ in wäßriger Acetatlösung

Wird $[naneRuCl_3]$ in wäßriger Natriumacetatlösung zum Sieden erhitzt, so entsteht eine klare grüne Lösung, aus der nach Zugabe von Natriumiodid grüne Kristalle ausfallen.

Das Infrarotspektrum zeigt zwei Banden bei 1570 cm^{-1} bzw. bei 1450 cm^{-1} , was charakteristisch für verbrückende oder bidentale Acetatgruppen ist [20].

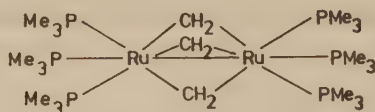
Die Substanz ist diamagnetisch; das UV/VIS - Spektrum zeigt zwei Banden bei 296 nm ($\epsilon = 11200\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und bei 460 nm ($\epsilon = 25\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Aus der Elementaranalyse geht hervor, daß das Verhältnis nane zu Acetat 2 : 1 beträgt. Alle diese Daten lassen vermuten, daß es sich um einen Zweikernkomplex mit einer Acetatbrücke handelt. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde von einem Einkristall der Substanz eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [21]. Der Komplex besitzt folgende Struktur:



Jedes Rutheniumatom ist verzerrt oktaedrisch von je drei Stickstoffatomen des Liganden sowie drei Sauerstoffatomen umgeben; die Rutheniumatome sind durch zwei Hydroxo- und eine Acetatbrücke miteinander verbunden.

Der wichtigste Strukturparameter ist der Ruthenium-Ruthenium-Abstand; er beträgt 2.572 Å. Ein ähnlich kurzer Ru-Ru-Abstand von 2.560 Å wurde in dem folgenden Zweikernkomplex gefunden [22] :



auch dieser Komplex ist diamagnetisch.

Zweikernkomplexe mit drei Brückenliganden bilden, wenn die Metallatome sechsfach koordiniert sind, im Normalfall zwei flächenverknüpfte Oktaeder (z.B. der oben erwähnte zweikernige Rutheniumkomplex mit drei Methylenbrücken).

Bei dem hier untersuchten Komplex liegen jedoch zwei verschiedene Brücken vor: zwei Hydroxogruppen, bei denen nur ein Atom verbrückend wirkt, und ein Acetation, bei dem eine Verknüpfung über drei Atome erfolgt. Das hat zur Folge, daß nun keine flächenverknüpften Oktaeder mehr vorliegen, sondern eine Brücke aufgeweitet ist und die Geometrie von zwei kantenverknüpften Oktaedern erreicht wird:



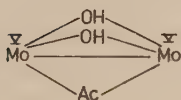
Die Energieabfolge der Metall-Metall-Molekülorbitale (Molekülorbitale, die nur aus den jeweils fünf d-Orbitalen beider Metallzentren gebil-

det werden) ist stark abhängig vom Winkel M-X-M und damit vom Abstand beider Metallatome [23]. Für den vorliegenden Rutheniumkomplex beträgt der Ru-OH-Ru-Winkel 78.9° . Betrachtet man nun das Molekülorbitalabfolgeschema für kantenverknüpfte Oktaeder mit σ -Donor-Brückenliganden, die einen M-X-M-Winkel von ca. 80° haben, so ergibt sich eine energetische Reihenfolge von:

$$\sigma \ll \pi \approx \delta^* < \delta \approx \pi^* \ll \sigma^* .$$

Da beide Rutheniumatome die Oxidationsstufe (+III) besitzen, müssen die Molekülorbitale nun mit insgesamt zehn Elektronen besetzt werden ($\sigma^2 \pi^2 \delta^{*2} \delta^2 \pi^{*2}$). Die Bindungsordnung beträgt in diesem Fall eins, was in Übereinstimmung mit der Ru-Ru-Bindungslänge von $2.572 \text{ \AA}$ und dem Diamagnetismus der Substanz ist.

Als Vergleich bieten sich die folgenden Molybdän- und Kobaltkomplexe an [24], [25], [26]; sie besitzen alle das Strukturmerkmal von zwei Metallzentren, die durch eine Carboxylat- und zwei Hydroxogruppen verbrückt sind.



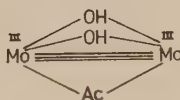
$d^1 - d^1$

B.O.: 1

$d(\text{M-M}): 2.560 \text{ \AA}$

$\angle \text{M-O-M}: 82^\circ$

σ^2



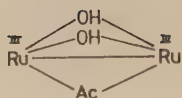
$d^3 - d^3$

B.O.: 3

$d(\text{M-M}): 2.471 \text{ \AA}$

$\angle \text{M-O-M}: 73^\circ$

$\sigma^2 \pi^2 \delta^{*2}$



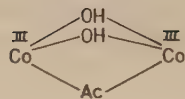
$d^5 - d^5$

B.O.: 1

$d(M-M)$: 2.572 Å

$\angle M-O-M$: 79°

$\sigma^2 \pi^2 \delta^{*2} \delta^2 \pi^{*2}$



$d^5 - d^6$

B.O.: 0

$d(M-M)$: 2.794 Å

$\angle M-O-M$: 96°

$\sigma^2 \pi^2 \delta^{*2} \delta^2 \pi^{*2} \sigma^{*2}$

Durch eine Erhöhung der Bindungsordnung tritt also eine Verkürzung des Metall-Metall-Abstandes ein; der M-X-M-Winkel wird als Folge davon kleiner.

Die Reduktion von μ -Acetato-Di- μ -Hydroxo-Bis-[(1.4.7-Triazacyclononan) Ruthenium(+III)] Triiodid

Wird eine Lösung des oben genannten Komplexes in Wasser mit Zinkstaub versetzt und gerührt, so beobachtet man sofort eine Farbveränderung von gelb-grün nach tiefdunkelblau. Wird das Zink abfiltriert und läßt man das dunkelblaue Filtrat an der Luft stehen, so erhält man nach einigen Stunden wieder eine gelb-grüne Lösung, aus der sich die Ausgangsverbindung durch Zugabe von Natriumiodid wieder erhalten läßt.

Diese experimentellen Daten lassen darauf schließen, daß es sich bei dem Vorgang um eine Reduktion des Komplexes durch das Zink mit einer anschließenden Oxidation der reduzierten Form durch Luftsauerstoff handelt.

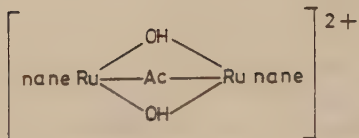
Es gelang nicht, durch Reduktion einer Komplexlösung mit Zinkpulver unter einer Argonatmosphäre, anschließender Filtration der Suspension unter Sauerstoffausschluß und Zugabe verschiedener Anionen die reduzierte Form des Komplexes als Feststoff zu isolieren.

Alle weiteren Untersuchungen der reduzierten Form konnten daher nur in Lösung vorgenommen werden.

Das UV/VIS-Spektrum der dunkelblauen Lösung zeigt eine breite Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 600 nm; der Absorptionskoeffizient beträgt ca. $750 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. (Bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten wird davon ausgegangen, daß die gesamte eingewogene Menge an Ru (III/III)-Komplex durch überschüssiges Zinkpulver reduziert wird.) Weiterhin zeigt sich eine Schulter bei 400 nm ($\epsilon = 75 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und eine Bande bei 296 nm ($\epsilon = 2700 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Eine Messung der Suszeptibilität der Lösung nach EVANS ergibt ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.5 \text{ B.M.}$ pro dimerer Rutheniumeinheit.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß es sich bei der reduzierten Form um eine gemischt-valente Verbindung der folgenden Struktur handelt:



Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde von Herrn W. Herrmann eine coulometrische Reduktion des Ru(III/III)-Komplexes durchgeführt [27]. Diese zeigt, daß es sich bei der Reduktion durch das Zink um eine Einelektronenreduktion (bezogen auf zwei Rutheniumatome) handelt.

Die Einordnung der Komplexe in bestehende Konzepte für gemischt-valente Komplexe

Bei allen gemischvalenten Komplexe stellt sich die Frage nach der elektronischen Struktur der Metallzentren. Die Oxidationsstufen können entweder für zwei Metallatome unterschiedlich sein, oder sie besitzen beide die gleiche, nichtganzzahlige Oxidationsstufe.

Um eine Klassifizierung solcher Komplexe zu ermöglichen, wurde von ROBIN und DAY ein System von drei Gruppen geschaffen [28]:

Klasse I:

Die Metallatome besitzen unterschiedliche Oxidationsstufen und somit eine unterschiedliche Anzahl von Elektronen; die Metallzentren haben unterschiedliche erste Koordinationssphären (z.B. verschiedene Bindungslängen); die Elektronen sind an den Metallzentren fixiert und nicht delokalisiert.

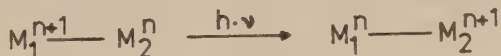
Klasse III:

In Klasse III liegt genau der umgekehrte Fall von Klasse I vor. Die Oxidationszahlen der Metallatome sind gleich und somit meist nicht ganzzahlig. Auch die ersten Koordinationssphären der Metallatome sind identisch; die Metallatome sind somit nicht mehr unterscheidbar.

Klasse II:

Die Klasse II beinhaltet alle Komplexe, die in ihrem Verhalten zwischen den Klassen I und III liegen.

Die Elektronen der Metallatome sind zu einem gewissen Grad delokalisiert, aber die Metallzentren sind noch voneinander unterscheidbar. Eine Folge davon ist, daß ein Elektronenübergang von einem Metallatom zu einem anderen durch Lichtenergie angeregt werden kann:



Dieser Übergang erscheint im Absorptionsspektrum als breite, sogenannte Intervallenzbande. Ein wichtiges Kriterium einer Intervallenzbande ist das Verhältnis der Halbwertsbreite der Bande zur Lage ihres Absorptionsmaximums: [29], [30]:

$$\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = [2310 \tilde{\nu}_{\max}]^{\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-1}$$

worin bedeuten: $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ die Breite der Bande bei halbem Absorptionsmaximum in cm^{-1}

$\tilde{\nu}_{\max}$ die Wellenzahl des Absorptionsmaximums in cm^{-1}

Ist $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ gleich oder größer als $[2310 \tilde{\nu}_{\max}]^{\frac{1}{2}}$, liegt ein Komplex der Klasse II vor. Ist die Bande nicht breit genug, so liegt handelt es sich um eine Verbindung der Klasse III. (für Komplexe der Klasse III

ist auch die Lage des Bandenmaximums vom gewählten Lösungsmittel unabhängig.)

Um die oben beschriebenen gemischtvalenten Rutheniumkomplexe einordnen zu können, wurden ihre UV/VIS-Spektren in wäßriger Lösung aufgenommen.

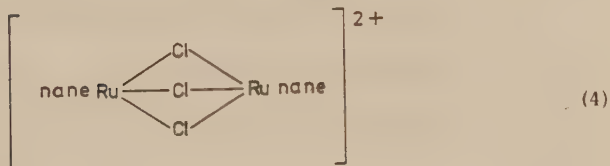
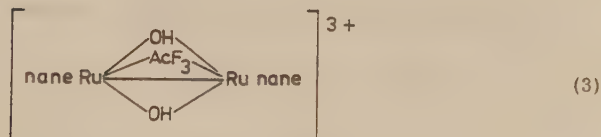
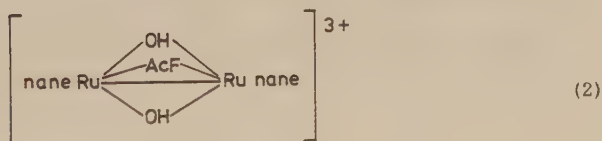
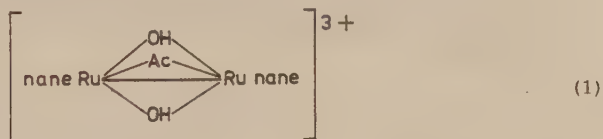
Die Halbwertsbreite der Bande von $[\text{naneRu } \mu\text{-Cl}_2 \text{ Runane}]^{2+}$ beträgt 3660 cm^{-1} , die von $[\text{naneRu } \mu\text{-(OH)}_2 \mu\text{-Ac Runane}]^{2+}$ 4420 cm^{-1} . Die entsprechenden Bandenmaxima liegen bei 15500 cm^{-1} bzw. bei 16670 cm^{-1} .

Wendet man darauf die oben beschriebene Gleichung an, so zeigt sich, daß beide Verbindungen der Klasse III angehören, d.h. das ungepaarte Elektron ist vollständig über beide Rutheniumatome delokalisiert. Die Absorptionsbande ist also keine Intervalenzbande, sondern rührt von einem Übergang Grundzustand $\rightarrow$ angeregter Zustand her, wobei das Elektron sowohl im Grundzustand wie im angeregten Zustand delokalisiert ist.

Die Elektrochemie der zweikernigen Rutheniumkomplexe

Die Elektrochemie der zweikernigen Rutheniumkomplexe wurde von W. Herrmann im Rahmen seiner Dissertation untersucht [27]. Sie ist hier deshalb nur kurz zusammengefaßt:

Die cyclischen Voltammogramme der Verbindungen



wurden aufgenommen.

Die Komplexe (1)–(3) können im Potentialbereich von +0.40 bis –0.60 Volt vs NHE reversibel reduziert und oxidiert werden.

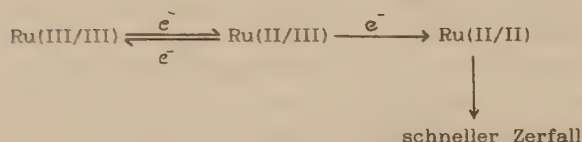
Die sich daraus ergebenden Redoxpotentiale betragen:

für die Verbindung	(1)	–0.33 Volt vs NHE
	(2)	–0.28 Volt vs NHE
	(3)	–0.44 Volt vs NHE

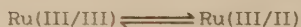
Die Elektronenübergänge sind jeweils Einelektronen-Übergänge, was sich aus den Potentialdifferenzen von 65 mV bis 80 mV bei einem Signal ergibt; für die Verbindung (1) wurde dieses coulometrisch bestätigt.

Wird der Potentialbereich auf der kathodischen Seite auf -1.30 Volt vs NHE erweitert, zeigen die Voltammogramme ein weiteres, irreversibles Reduktionssignal.

Allgemein läßt sich folgendes Redoxschema für die Verbindungen (1)-(3) aufstellen:



Das Redoxpotential für den reversiblen Übergang



der Verbindung (4) beträgt +0.56 Volt vs NHE.

Es zeigt sich bei -0.29 Volt vs NHE ein weiterer, irreversibler Elektronenübergang, der dem Vorgang



zuzuordnen ist.

Die Stabilität gemischtvalenter Komplexe in Lösung läßt sich durch die Komproportionierungskonstante K_c beschreiben:



Weiterhin gilt:

$$K_c = \exp [(E_a^f - E_a^b) \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot F / (R \cdot T)]$$

mit E_a^f , E_b^f :	formale Redoxpotentiale der beiden Elektronenübergänge in Volt
n_1 , n_2 :	Anzahl der übertragenen Elektronen (hier: $n_1 = n_2 = 1$)
F	Faradaykonstante in $C \cdot mol^{-1}$
R	Gaskonstante in $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
T	Temperatur der Meßlösung in K

Voraussetzung für die genaue Bestimmung von K_c ist jedoch die Stabilität aller im Gleichgewicht befindlichen Spezies, was aber für die Ru(III/II)-Komplexe nicht gegeben ist.

Die folgenden Komproportionierungskonstanten stellen daher nur Schätzwerte dar:

Verbindung (1)	$K_c = 2 \cdot 10^8$
(2)	$K_c = 2 \cdot 10^6$
(3)	$K_c = 2 \cdot 10^7$
(4)	$K_c = 6 \cdot 10^{13}$

Die Umsetzung von $RuCl_3 \cdot xH_2O$ mit einem Überschuß nane

Wird $RuCl_3 \cdot xH_2O$ mit dem Liganden nane im Verhältnis 1 : 2 in absolutem Ethanol umgesetzt, so erhält man ein dunkelblaues Pulver; die Elementaranalyse liefert ein Verhältnis $nane : Cl^- = 2 : 3$. Nimmt man eine Verbindung der Zusammensetzung $[naneRu(nane)Cl_3]$ an, so zeigt die Verbindung normales paramagnetisches Verhalten mit einem Wert von μ_{eff} 1.80 B.M. bei 293 K. Dieser Wert ist etwas größer als der "spin only"-Wert für eine d^5 -low spin Konfiguration von 1.73 B.M. und zeigt, daß das Rutheniumatom in der Oxidationsstufe +3 vorliegt. Wenn $[naneRuCl_3]$ in Wasser mit nane im Verhältnis 1 : 8 refluxiert wird, färbt sich die zunächst dunkelblaue Lösung nach etwa drei Stunden grün; aus dieser Lösung lassen sich durch Zugabe von Natriumiodid oder Natriumhexafluorophosphat gelb-grüne Nadeln isolieren.

Die Kristalle zeigen nun ein Verhältnis von nane : I⁻ bzw. PF₆⁻ wie 1 : 1.

Beide Komplexe sind diamagnetisch; dieses und die Elementaranalysen zeigen, daß es sich um die Komplexe [naneRunane]I₂·2H₂O und [naneRunane](PF₆)₂ handelt, die als d⁶-low spin-Komplexe über kein ungepaartes Elektron verfügen und somit diamagnetisch sein sollten.

Die Elektrochemie des Komplexes [naneRunane]²⁺

Eine Lösung von [naneRunane](PF₆)₂ in Wasser/Natriumhexafluorophosphat zeigt einen reversiblen Redoxprozeß bei +0.37 V vs NHE im untersuchten Potentialbereich von -0.5 bis +1.2 V vs NHE. Der Wert für das Redoxpaar [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+} beträgt 0.067 V vs NHE [56], das bedeutet der Komplex [naneRunane]³⁺ ist ein stärkeres Oxidationsmittel als der Komplex [Ru(NH₃)₆]³⁺.

Da die Umsetzung von RuCl₃ mit nane im Verhältnis 1 : 2 zu dem Ruthenium(+III)-bis-nane-Komplex führt, die Reaktion von [naneRuCl₃] mit einem großen Überschuß an nane jedoch ein Ruthenium(+II)-Produkt liefert, muß eine Spezies in dem Reaktionsgemisch vorhanden sein, welche als Reduktionsmittel für das Ruthenium fungiert. Möglich wäre eine Oxidation des Liganden zu einem Imin; eine Iminbildung des Liganden nane ist bereits bei dem analogen Eisenkomplex [naneFenane]³⁺ beobachtet worden [31].

Es gelingt jedoch auch, durch Umsetzung von [naneRuCl₃] in Wasser mit der stöchiometrischen Menge nane in Gegenwart von Hydrazinhydrat und Natriumiodid den Komplex [naneRunane]I₂·2H₂O zu synthetisieren.

3. Osmium

Komplexe des Osmiums mit aliphatischen Stickstoffdonorliganden sind nur wenige bekannt [32].

So erschien es interessant, den Stickstoffdonorliganden 1.4.7.-Triazacyclononan mit einer geeigneten Osmiumverbindung umzusetzen, um Komplexe des Liganden mit Osmium zu erhalten. Eine geeignete Ausgangsverbindung könnte Kaliumhexachloroosmat sein; Komplexe des Platins und des Rheniums mit nane konnten schon durch Umsetzung des Liganden mit Kaliumhexachloroplatinat bzw. Kaliumhexachlororhenat erhalten werden [33], [34].

Wird eine wäßrige Lösung von Kaliumhexachloroosmat mit der äquimolaren Menge nane, gelöst in Wasser bei einem pH-Wert von sieben, versetzt, so fällt spontan ein orange-gelber Niederschlag aus.

Die Elementaranalyse ergibt ein Verhältnis von Chlorid : nane von 6 : 1; das UV/VIS-Spektrum ist mit dem von Kaliumhexachloroosmat identisch.

Das Infrarotspektrum zeigt zwei Banden bei 3100 cm^{-1} und 2820 cm^{-1} ; diese Banden zeigen an, daß die Stickstoffatome des Liganden sowohl einfach als auch zweifach protoniert vorliegen [35]. Dies alles deutet darauf hin, daß kein Ligand-Osmium-Komplex vorliegt, sondern ein Salz des Typs $[\text{naneH}_2]^{2+}[\text{OsCl}_6]^{2-}$. Die analogen Salze $[\text{naneH}_2]^{2+}[\text{PtCl}_4]^{2-}$ und $[\text{naneH}_2]^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$ erhält man bei der Umsetzung von Kaliumtetrachloroplatinat bzw. Kaliumhexachlororhenat mit nane in wäßriger Lösung [33], [34].

Wird nun eine Lösung von $[\text{naneH}_2]^{2+}[\text{OsCl}_6]^{2-}$ in Wasser mehrere Tage refluxiert, so erhält man eine braune Suspension, aus der sich nach Kühlung ein braunes Pulver isolieren läßt.

Der Feststoff ist in Wasser sowie Methanol, Ethanol, Ether, Dimethylformamid und Acetonitril unlöslich; das Infrarotspektrum ist charakteristisch für Komplexe des Typs $[\text{naneMX}_3]$ [36], [37].

Die Elementaranalyse bestätigt den Strukturvorschlag $[\text{naneOsCl}_3]$: das Verhältnis nane : Chlorid beträgt 1 : 3 .

Das magnetische Moment des Komplexes beträgt bei 293 K $\mu_{\text{eff}} = 2.12$ B.M.. Dieser Wert liegt höher als der erwartete "spin only"-Wert für ein d^5 -low spin System von 1.73 B.M.. (Der vergleichbare Komplex $[\text{Os}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ zeigt ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.87$ B.M. bei 303 K [38].)

Die Abweichung vom "spin-only"-Wert erklärt sich dadurch, daß die Spin-Bahn-Kopplungskonstante für ein $5d^5$ -Elektronensystem wie Os^{3+} größer ist als für $3d^5$ - und $4d^5$ -Spinsysteme [39].

Die Hydrolyse von [naneOsCl₃]

Es wurde versucht, analog zu der Verbindung [naneRuCl₃] durch Hydrolyse von [naneOsCl₃] in verschiedenen wäßrigen Systemen mehrkernige Komplexe des Osmiums mit dem Liganden nane zu erhalten.

Die Umsetzung von [naneOsCl₃] in Wasser bei verschiedenen pH-Werten zwischen 5 und 13 führte jedoch immer zu unidentifizierbaren braunen oder schwarzen Produkten, deren Infrarotspektrum zeigte, daß der Ligand nane nicht mehr in dem Produkt vorlag.

Auch die Hydrolyse von [naneOsCl₃] in wäßriger Natriumacetat- oder Natriumoxalat-Lösung brachte kein Ergebnis.

Der Versuch der Darstellung eines Bis-nane-Komplexes

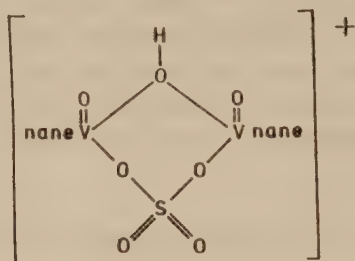
Analog zur Darstellung von [naneRunane]ⁿ⁺ wurde versucht, einen Bis-nane-Komplex des Osmiums zu synthetisieren.

Zu diesem Zwecke wurde [naneOsCl₃] mit einem Überschuß nane in Acetonitril, Dimethylformamid, Ethanol, Methanol und Wasser umgesetzt; hierbei konnten keine Resultate erzielt werden. Auch die Umsetzungen von [naneOsCl₃] mit nane in Wasser in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Zinkpulver, Hydrazin oder Zinkamalgam führten zu keinem Ergebnis.

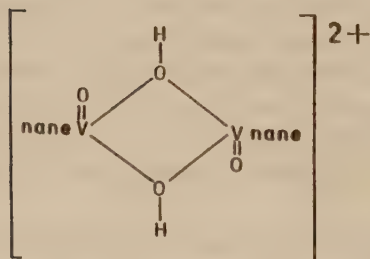
Die direkten Umsetzungen von Kaliumhexachloroosmat mit dem Liganden in vierfachem Überschuß in den Lösungsmitteln Ethanol, Methanol, Acetonitril oder Dimethylformamid führten ebensowenig zum Erfolg wie die Reaktion von Osmiumtetroxid mit nane in Wasser.

4. Vanadium

Die ersten Umsetzungen des Liganden nane mit Vanadiumoxosulfat in Wasser führten je nach Reaktionsbedingungen zu folgenden Komplexen [40]:



und



Von dem letzten Komplex wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Der Vanadium-Vanadium-Abstand beträgt 3.033 Å; die Verbindung ist antiferromagnetisch mit einer Spinaustauschkopplungskonstante von $J = -177 \text{ cm}^{-1}$.

Das Cyclovoltammogramm der unteren Verbindung (0.1n wäßrige LiClO_4 -Lösung, "glassy carbon"-Elektrode) zeigt ein reversibles Oxidationssignal bei +0.66 V vs NHE (welches der Oxidation von Iodid zu elementarem Iod zuzuschreiben ist) sowie ein irreversibles Oxidationssignal bei +1.09 V vs NHE. In dem untersuchten Potentialbereich von

+1.3 V bis -1.3 V vs NHE zeigt sich keine Reduktion des Komplexes in wäßriger Lösung. Ziel dieser Arbeit war aber auch, verbrückte Vanadium (III)-Komplexe zu synthetisieren. Da diese sich nicht durch die Reduktion einer bekannten Vanadium (IV)-Verbindung erhalten ließen, wurde zunächst versucht, einkernige Vanadium (III)-Komplexe darzustellen.

Die Umsetzung von käuflichem Vanadiumtrichlorid in Dimethylformamid mit nane unter einer Argonatmosphäre führt zu einem grünen Pulver, das mittels einer Umkehrfritte unter Sauerstoffausschluß isoliert werden kann. Das Infrarotspektrum der Substanz ist charakteristisch für Komplexe des Typs $[\text{naneMX}_3]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$); die Elementaranalyse liefert ein Verhältnis von nane : Cl = 1 : 3. Die Messung des magnetischen Momentes der Verbindung ergibt einen Wert für μ_{eff} von 2.73 B.M. bei 293 K (μ_{eff} von $[\text{V}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$: 2.72 B.M. bei 291 K [41]).

Die Verbindung $[\text{naneVCl}_3]$ ist an der Luft stabil; es erfolgt keine Oxidation zu einer Vanadium (IV)-Verbindung.

UV/VIS- und CV-Untersuchungen konnten nicht durchgeführt werden, da sich die Verbindung als Neutralkomplex in den gängigen Lösungsmitteln nicht unzersetzt löst.

Die gleiche Reaktion läßt sich auch mit dem Liganden Me_3nane durchführen. Man erhält ein dunkelviolettes Pulver, welches der Zusammensetzung $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3 \cdot \text{DMF}]$ entspricht. Die Messung des magnetischen Momentes ergibt einen Wert für μ_{eff} von 2.90 B.M. bei 293 K. Der Komplex ist wie die analoge nane-Verbindung an der Luft stabil und in allen zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln unlöslich.

Die Oxidation von $[\text{naneVCl}_3]$ und $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3]$

Läßt man die Filtrate der $[\text{naneVCl}_3]$ bzw. der $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3]$ -Darstellung mehrere Wochen an der Luft stehen, oder führt man die Darstellungen direkt in Gegenwart von Luftsauerstoff durch, so lassen

sich im Falle von nane blaue Kristalle, beim Me_3nane blaue und grüne Kristalle isolieren.

Die Infrarotspektren der Komplexe ähneln denen von $[\text{naneVCl}_3]$ bzw. $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3]$; der einzige Unterschied besteht in einer Bande bei 940 cm^{-1} , die von einer Vanadyl-Einheit ($[\text{V}=\text{O}]^{2+}$) hervorgerufen wird [42].

Die Messung der magnetischen Momente ergeben normales paramagnetisches Verhalten mit Werten von $\mu_{\text{eff}} = 1.77$ B.M. für die nane-Verbindung bzw. 1.79 B.M. für den Me_3nane -Komplex (beide bei 293 K). Dieses zeigt, daß die Vanadiumatome durch den Luftsauerstoff zur Oxidationsstufe (+IV) (d^1 -System) oxidiert wurden; auch die Elementaranalysen zeigen, daß es sich um die Komplexe $[\text{naneVOCl}_2]$ und $[\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2]$ handelt.

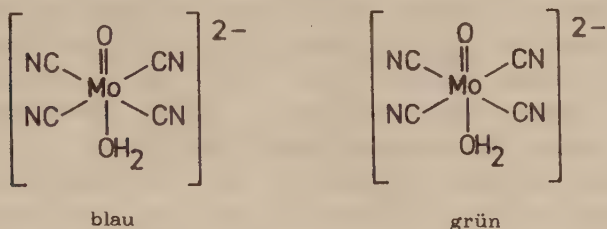
Um die Frage zu klären, warum die blauen und die grünen Kristalle der Verbindung $[\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2]$ unterschiedliche Farben zeigen, in ihrem sonstigen Verhalten (d.h. Infrarotspektren, Elementaranalysen und magnetischen Eigenschaften) aber identisch sind, wurde von beiden Verbindungen ein UV/VIS-Spektrum (als Lösung in Acetonitril) aufgenommen.

Der blaue Komplex zeigt eine Bande bei 667 nm ($\epsilon = 23.5\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und eine Schulter bei etwa 760 nm ($\epsilon = 14\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Diese Banden sind charakteristisch für Vanadium(IV)-Oxo-Komplexe [43].

Der grüne Komplex hingegen weist die beiden Banden des blauen Komplexes und zusätzlich ein Absorptionsmaximum bei 499 nm ($\epsilon = 48\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) auf. Diese Bande taucht aber nur bei Verbindungen des Vanadiums in der Oxidationsstufe (+III) auf [44], was aber in Widerspruch zu den identischen magnetischen Eigenschaften beider Komplexe steht. Auch die Elektronenspinresonanz-Spektren der blauen und der grünen Form sind identisch und typisch für Vanadium (IV)-Verbindungen [45].

Eine mögliche Erklärung wäre das Vorliegen von "Distorsionsisomeren". Als Distorsionsisomere bezeichnet man Verbindungen, die verschiedene Koordinationsgeometrien besitzen, welche nur durch Verzerung des selben Koordinationspolyeders hervorgerufen wird. Distorsionsisomere haben als Folge davon unterschiedliche chemische oder

physikalische Eigenschaften wie Farbe, Absorptionsspektren, magnetisches Verhalten etc.. Ein Beispiel für Distorsionsisomere des Molybdäns sind die folgenden Komplexe:



Sie unterscheiden sich strukturell hauptsächlich in ihren Mo=O-Bindungslängen; beim blauen Isomeren beträgt er 1.60 Å ($\nu_{\text{Mo=O}} = 980 \text{ cm}^{-1}$), in der grünen Form 1.72 Å ($\nu_{\text{Mo=O}} = 920 \text{ cm}^{-1}$) [46].

Ein ähnliches Phänomen könnte bei den blauen und grünen Vanadium-Komplexen vorliegen. Die Infrarotspektren beider Verbindungen zeigen aber eine identische Lage der V=O-Bande bei 940 cm^{-1} .

Eine Klärung des Problems ergaben die Röntgenstrukturanalysen beider Komplexe [47]. Diese zeigen, daß die blauen Komplexe die vermutete Struktur $[\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2]$ aufweisen; die grünen Kristalle bestehen jedoch aus einer Mischung von blauem $[\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2]$ und violetterem $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3]$. Eine solche Mischung, (besonders, wenn sie einen geringen Anteil $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3]$ enthält), verhält sich mit Ausnahme des Absorptionsspektrums wie der reine blaue $[\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2]$ -Komplex. Eine Bestätigung gibt noch das Festkörper-Remissionsspektrum von $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3]$; dieses zeigt eine Bande bei 500 nm , welche der zusätzlichen Bande im Spektrum der grünen Verbindung entspricht. Weiterhin zeigt auch das Massenspektrum der grünen Substanz, daß eine Mischung aus $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3]$ und $[\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2]$ vorliegt.

Die Hydrolyse von [naneVCl₃], [naneVOCl₂], [Me₃naneVCl₃] und [Me₃naneVOCl₂] in wäßriger Natriumacetat-Lösung

Setzt man die Komplexe [naneVCl₃] und [naneVOCl₂] an der Luft mit Natriumacetat in Wasser um, so erhält man immer nur ein Produkt: den schon aus Vanadiumoxosulfat und nane dargestellten Komplex [naneVO μ-(OH)₂ VOnane]²⁺. Auch unter Luftsauerstoffausschluß läßt sich, ausgehend von [naneVCl₃] in wäßriger Natriumacetat-Lösung, kein dimerer nane-Vanadium-Komplex synthetisieren.

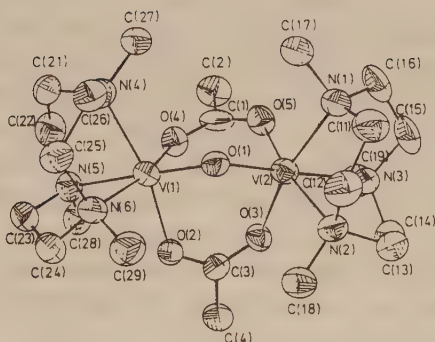
Erhitzt man jedoch [Me₃naneVCl₃] unter einer Argonatmosphäre in wäßriger Natriumacetat-Lösung, so erhält man nach wenigen Minuten eine klare, tiefdunkelgrüne Lösung. Durch Zugabe von Natriumiodid lassen sich aus dieser Lösung dunkelgrüne, nadelförmige Kristalle isolieren.

Die Elementaranalyse der Kristalle zeigt ein Verhältnis von Me₃nane : Ac⁻ : V : I⁻ = 1 : 1 : 1 : 1. Das Infrarotspektrum der Substanz zeigt u.a. zwei Banden bei 1440 cm⁻¹ und bei 1570 cm⁻¹, die von verbrückenden Acetatgruppen herrühren [20]. Ob eine Hydroxobrücke in dem Komplex vorhanden ist, läßt sich aus dem Infrarotspektrum nicht ableiten, da nur eine Bande bei ca. 3500 cm⁻¹ vorhanden ist, die aber sowohl der N-H-Valenzschwingung des Liganden, als auch der O-H-Valenzschwingung einer eventuell vorhandenen Hydroxobrücke zugeordnet werden kann. Das Infrarotspektrum zeigt weiterhin keine Bande um 950 cm⁻¹, die einer [V=O]²⁺-Einheit zuzuordnen wäre.

Das UV/VIS-Spektrum der Substanz zeigt zwei Banden bei 449 nm ($\epsilon = 3550 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und bei 709 nm ($\epsilon = 1900 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Die intensive Bande bei 449 nm ist charakteristisch für dimere Vanadium-Komplexe mit einer [V-O-V]⁴⁺-Einheit [48]. Sie ist wahrscheinlich auf einen intramolekularen "Charge-Transfer" der Form V(III)-O-V(III) $\longrightarrow$ V(II)-O-V(IV) zurückzuführen. Die Bande bei 709 nm ist einem Metall-Ligand Charge-Transfer zuzuordnen.

Die Röntgenstrukturanalyse der Substanz zeigt, daß es sich um einen zweikernigen Komplex mit einer Oxobrücke und zwei verbrückenden Acetationen handelt [49]:



Die Vanadiumatome sind verzerrt oktaedrisch von je drei Stickstoff- und drei Sauerstoffatomen umgeben. Der Vanadium-Vanadium-Abstand beträgt 3.250 Å, der V-O-V-Winkel 130.2°.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität des Komplexes ergibt ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3.19$ B.M. bei 293 K pro Vanadiumatom (entspricht 2.3 ungepaarten Elektronen pro Vanadiumatom). Da dieser Wert für ein Vanadium(+III)-Atom (d^2 -System) zu hoch ist (der "spin-only"-Wert sollte dann 2.83 B.M. betragen), wurde durch eine Anpassungsrechnung geprüft, ob die Vanadiumatome ferromagnetisch gekoppelt sind.

(In der Rechnung wird durch Variation der Parameter g (Lande'scher g -Faktor oder Zeeman-Faktor) und J (Spinaustauschkopplungskonstante in cm^{-1}) in den BLEANEY-BOWERS-Gleichungen [50] ein theoretisch errechenbarer Wert für die molare Suszeptibilität bei einer bestimmten Temperatur dem tatsächlichen Meßwert der molaren Suszeptibilität bei derselben Temperatur angepaßt. Ist die errechnete Spinaustauschkopplungskonstante negativ, so ist die Substanz antiferromagnetisch, ist sie Null, so sind die Metallatome unabhängig voneinander, und ist sie größer als Null, so sind die Metallatome ferromagnetisch gekoppelt.)

Die Anpassungsrechnung führt zu einer Spinaustauschkopplungskonstante J von $+22.0 \text{ cm}^{-1}$ bei einem g -Wert von 2.1, d.h. die beiden Vanadiumatome sind schwach ferromagnetisch gekoppelt. Der analoge Trispyrazolylborat- ($[\text{B}(\text{pz})_3]^-$) Komplex $[\text{B}(\text{pz})_3\text{V} \mu\text{-O} \mu\text{-(Ac)}_2 \text{VB}(\text{pz})_3]$

ist ebenfalls ferromagnetisch gekoppelt, wenn auch die Spinaustauschkopplungskonstante mit $J = +5 \text{ cm}^{-1}$ kleiner ist [51]. (Der Effekt, daß die ferromagnetische Kopplung bei Komplexen mit dem Liganden Trispyrazolylborat geringer ist als bei Komplexen mit dem Liganden Me_3nane , tritt auch bei den analogen Mangan (+III)-Komplexen $[\text{Me}_3\text{naneMn } \mu\text{-O } \mu(\text{Ac})_2 \text{ MnMe}_3\text{nane}]^{2+}$ und $[\text{B(pz)}_3\text{Mn } \mu\text{-O } \mu(\text{Ac})_2 \text{ MnB(pz)}_3]$ auf [52], [53]). Eine Erklärung für die ferromagnetische Wechselwirkung kann jedoch nicht gegeben werden.

Eine Messung der Suszeptibilität des Komplexes in Lösung nach EVANS führt zu dem gleichen effektiven magnetischen Moment von 3.2 B.M. wie im Festkörper.

Läßt man das Filtrat der $[\text{Me}_3\text{naneV } \mu\text{-O } \mu(\text{Ac})_2 \text{ VMe}_3\text{nane}]_2$ -Darstellung mehrere Wochen an der Luft stehen, so fallen aus der nun blauen Lösung neben Natriumiodid und Natriumacetat noch blaue und violette Kristalle aus. Durch manuelle Trennung lassen sich sowohl die blaue als auch die violette Verbindung isolieren.

Von den violetten Kristallen wurde viermal eine Elementaranalyse durchgeführt, die jedesmal zu einem anderen Ergebnis führte. Der Mittelwert aller Analysen ergibt ein ungefähres Ligand : Acetat-Verhältnis von 1 : 2.

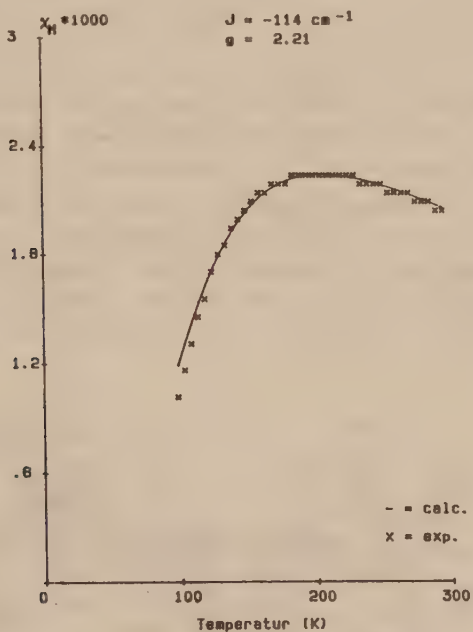
Das Infrarotspektrum der violetten Substanz zeigt zwei breite Acetatbanden um 1600 cm^{-1} und um 1400 cm^{-1} . Weiterhin zeigt das Spektrum eine breite Bande um 3400 cm^{-1} ($\vee$ (O-H)). Aus diesen Daten allein läßt sich kein Strukturvorschlag ableiten, so daß die Zusammensetzung und die Struktur der violetten Kristalle ungeklärt bleiben muß.

Die Elementaranalyse der blauen Kristalle zeigt ein Verhältnis Ligand : Acetat : Iodid = 1 : 1 : 1. Das Infrarotspektrum der Substanz ist, mit Ausnahme einer Bande bei 970 cm^{-1} , die einer V=O -Valenzschwingung zuzuordnen ist, mit dem Infrarotspektrum von $[\text{Me}_3\text{naneV } \mu\text{-O } \mu(\text{Ac})_2 \text{ VMe}_3\text{nane}]_2$ identisch. Durch Leitfähigkeitsmessungen konnte gezeigt werden, daß es sich um einen Zweikernkomplex des Typs $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu(\text{Ac})_2 \text{ VOMe}_3\text{nane}]_2$ handelt, und nicht etwa um einen einkernigen Komplex, wie z.B. $[\text{Me}_3\text{naneVO}(\text{Ac})_2]_2$.

Die Messung des magnetischen Momentes des Komplexes ergibt einen Wert für μ_{eff} von 2.26 B.M. bei 293 K. Dieser Wert liegt niedriger als der erwartete spin-only-Wert für einen ungekoppelten d¹-d¹-Zweikernkomplex von $\mu_{\text{eff}} = 2.83$ B.M..

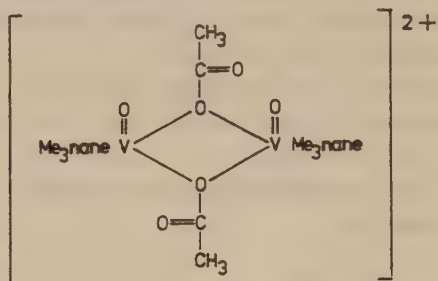
Um festzustellen, ob die ungepaarten Elektronen der Vanadiumatome antiferromagnetisch gekoppelt sind, wurde eine Anpassungsrechnung durchgeführt.

Diese ergibt eine Spinaustauschkopplungskonstante $J = -114 \text{ cm}^{-1}$ bei einem g-Wert von 2.2.

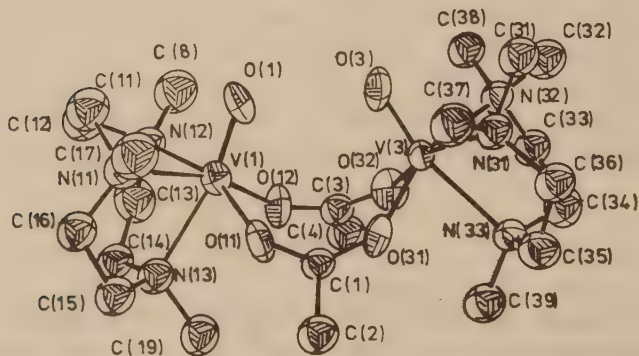


(Der Komplex $[\text{naneV}(\text{O})\mu\text{-(OH)}_2\text{V}(\text{O})\text{nane}]^{2+}$ zeigt ebenfalls starken Antiferromagnetismus mit einem Wert für $J = -177 \text{ cm}^{-1}$. Die antiferromagnetische Kopplung erfolgt bei diesem Komplex wohl über die Hydroxogruppen; damit verbunden ist der relativ geringe Vanadium-Vanadium-Abstand von 3.033 Å.

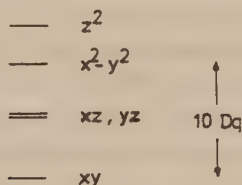
In dem vorliegenden Komplex mit Acetatbrücken sollte eine Kopplung und ein kurzer Vanadium-Vanadium-Abstand aber nur durch den folgenden Verbrückungstyp der Acetationen möglich sein:



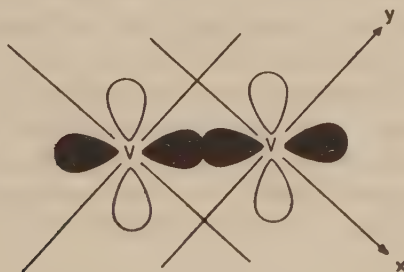
Um festzustellen, ob tatsächlich diese Art der Verbrückung vorliegt, wurde eine Röntgenstrukturanalyse der blauen Kristalle durchgeführt [54]. Diese zeigt, daß die Acetatgruppen - wie beim Komplex $[\text{Me}_3\text{naneV } \mu\text{-O } \mu\text{-(Ac)}_2 \text{VMe}_3\text{nane}]^{2+}$ - über beide Sauerstoffatome verbrücken; die Sauerstoffatome der Vanadyleinheit sind im Gegensatz zu der Verbindung $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu\text{(OH)}_2 \text{VMe}_3\text{nane}]^{2+}$ *syn*-ständig zueinander:



Der Vanadium-Vanadium-Abstand beträgt 4.075 Å, bemerkenswert ist noch der sehr geringe Abstand der Oxogruppen von 2.73 Å. Jedes Vanadiumatom ist verzerrt oktaedrisch von je drei Sauerstoff- und drei Stickstoffatomen umgeben. Bestimmend für die elektronische Struktur der Vanadiumatome ist die kurze Vanadium-Oxo-Sauerstoffbindung mit einer Länge von 1.57 Å. Das Orbitalenergieschema für solche gestauchten oktaedrisch koordinierten Metallatome sieht wie folgt aus [55]:



Da das Vanadium in der Oxidationsstufe (+IV) vorliegt (d^1 -System), wird nur das d_{xy} -Orbital einfach besetzt. Das d_{xy} -Orbital liegt räumlich genau auf der Verbindungslinie zwischen den beiden Vanadiumatomen:



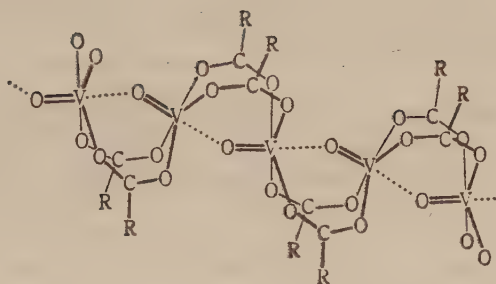
Auf diese Weise ist eine Überlappung der beiden "magnetischen Orbitale" (Orbitale, in denen sich nur ein ungepaartes Elektron befindet) gewährleistet, was eine Erklärung für die starke antiferromagnetische Wechselwirkung wäre, wenn der Abstand der beiden Vanadiumatome

geringer (um 3 Å) wäre [56]. Für den Komplex $[\text{naneVO } \mu\text{-(OH)}_2\text{-VO nane}]^{2+}$, der noch stärker antiferromagnetisch gekoppelt ist, und dessen Vanadium-Vanadium-Abstand 3.033 Å beträgt, ist die obige Molekülorbitalbetrachtung eine plausible Erklärung für den Antiferromagnetismus der Substanz.

Im vorliegenden Fall des acetatverbrückten Komplexes aber, bei dem der Vanadium-Vanadium-Abstand über 4 Å beträgt, ist es fraglich, ob noch eine Überlappung der beiden d_{xy} -Orbitale möglich ist. Eine andere Möglichkeit wäre die Kopplung über die Acetatbrücken. Solch eine Kopplung über drei Atome ist aber nur dann beobachtet worden, wenn alle drei Brückenatome über freie Elektronenpaare verfügen (z.B. bei Azid-Brücken) [57], [58]; bei Acetat-Brücken ist eine solche Kopplung jedoch unbekannt. Es ist also wahrscheinlich, daß die Kopplung direkt "durch den Raum" und nicht über die Acetatgruppen erfolgt.

In diesem Zusammenhang sei noch die Verbindung Vanadiumoxodiacetat VOAc_2 erwähnt, eine Verbindung, deren Struktur bis heute ungeklärt ist. Die Substanz ist leicht durch die Umsetzung von Vanadiumpentoxid mit Essigsäureanhydrid erhältlich und fällt als grau-grünes Pulver an. Die Messung des magnetischen Momentes ergibt einen (für den d^1 -spin-only Wert von 1.73 B.M. zu geringen) Betrag von $\mu_{\text{eff}} = 1.2\text{--}1.4$ B.M. [59]. Eine Anpassungsrechnung nach BLEANEY und BOWERS führt jedoch zu keinem Ergebnis.

Wird jedoch eine Anpassungsrechnung nach dem ISING/HEISENBERG-Modell für eine unendliche lineare antiferromagnetische Kette durchgeführt [60], so ergibt sich eine excellente Übereinstimmung der gemessenen molaren Suszeptibilitäten mit den errechneten Werten [61]. Allein aus diesem Ergebnis wurde der folgende Strukturvorschlag abgeleitet:



Infrarotspektroskopische Untersuchungen sprechen jedoch gegen die Polymerstruktur [62].

Der Komplex ist in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich; er kann daher nicht in kristalliner Form erhalten werden, was eine Einkristallröntgenstrukturanalyse unmöglich macht.

Da die Verbindung VOAc_2 ähnliche magnetische Eigenschaften zeigt wie der Komplex $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu\text{-(Ac)}_2 \text{ VOMe}_3\text{nane}]^{2+}$, wurde sie synthetisiert und in ihren magnetischen Eigenschaften nochmals untersucht. Bei der Anpassungsrechnung konnte weder nach dem BLEANEY-BOWERS-Modell für zweikernige Komplexe noch nach dem ISING-HEISENBERG-Modell für unendliche Ketten ein befriedigendes Ergebnis erzielt werden.

Die Umsetzung von VOAc_2 in Wasser mit nane führt zu dem bekannten Komplex $[\text{naneVO } \mu\text{-(OH)}_2 \text{ VOnane}]^{2+}$. Wenn man jedoch die Umsetzung in Dimethylformamid durchführt, so entsteht zunächst eine dunkelblaue Lösung, die sich nach einigen Tagen grün färbt; aus ihr läßt sich ein blaßgrünes Pulver isolieren, dessen Zusammensetzung noch ungeklärt ist.

Die Elektrochemie der Komplexe [Me₃naneV μ-O μ-(Ac)₂ VMe₃nane](PF₆)₂ und [Me₃naneVO μ-(Ac)₂ VOMe₃nane]I₂

Um den Mechanismus der Oxidation von [Me₃naneV μ-O μ-(Ac)₂-VMe₃nane]²⁺ zu [Me₃naneVO μ-(Ac)₂ VOMe₃nane]²⁺ zu untersuchen, wurden die cyclischen Voltammogramme beider Verbindungen in Acetonitril und Wasser aufgenommen.

[Me₃naneVO μ-(Ac)₂ VOMe₃nane]I₂

Der Vanadium (+IV/+IV)-Komplex zeigt in Acetonitril/TBAPF₆- und in Wasser/LiClO₄-Lösungen im Spannungsbereich von +1.9 V bis -1.5 V vs NHE lediglich den reversiblen Redoxvorgang $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$ bei +0.53 V vs NHE, was auch mit dem Literaturwert von 0.5355 V vs NHE übereinstimmt [63]. Dieses zeigt, daß eine Reduktion des Vanadium(+IV/+IV)-Komplexes in den Lösungsmitteln Acetonitril (aprotisch) und Wasser (protisch) im untersuchten Spannungsbereich nicht möglich ist.

[Me₃naneV μ-O μ-(Ac)₂ VMe₃nane](PF₆)₂

Das cyclische Voltammogramm von [Me₃naneV μ-O μ-(Ac)₂-VMe₃nane](PF₆)₂ zeigt im Bereich von +1.9 V bis -1.5 V vs NHE in wäßriger Lithiumperchlorat-Lösung kein Redoxsignal; auch bei Erniedrigung des pH-Wertes durch Zugabe von verdünnter Perchlorsäure zeigt die Verbindung unter den Bedingungen der Cyclischen Voltammetrie keinen Redoxvorgang.

In einer Lösung von TBAPF₆ in Acetonitril zeigt der Komplex jedoch zwei reversible Redoxvorgänge: ein Signal bei -0.02 V vs Fc/Fc⁺ und ein Signal bei -1.87 V vs Fc/Fc⁺. Beide sind Einelektronenübergänge, was sich aus der Peakpotentialdifferenz ΔE_p von rund 70 mV ergibt (diagnostisches Kriterium: ΔE_p = 57 mV/n, wobei n die Anzahl der übertragenen Elektronen ist [64], [65]).

Da der Startpunkt der voltammetrischen Messung bei -0.52 V vs Fc/Fc' liegt, ist der Übergang bei -0.02 V eine Einelektronenoxidation zu einem gemischt-valenten V(+III/+IV)-Komplex, der Übergang bei -1.87 V eine Einelektronenreduktion zu einem gemischt-valenten V(+II/+III)-Komplex. Die Komproportionierungskonstante der beiden gemischt-valenten Komplexe zur V(+III/+III)-Ausgangsverbindung beträgt $K_c = 8.2 \cdot 10^{31}$. Der Versuch, eine der gemischt-valenten Spezies durch Elektrolyse einer Lösung von $[\text{Me}_3\text{naneV } \mu\text{-O } \mu\text{-(Ac)}_2\text{VMe}_3\text{nane}](\text{PF}_6)_2$ in Acetonitril zu erhalten, führte zu keinem Ergebnis.

Die Untersuchungen zeigen, daß der Komplex $[\text{Me}_3\text{naneV } \mu\text{-O } \mu\text{-(Ac)}_2\text{VMe}_3\text{nane}]^{2+}$ in Wasser unter einer Argonatmosphäre wahrscheinlich nicht inert ist; vielmehr erfolgt eine Hydrolyse an den kinetisch labilen Acetatbrücken.

In Acetonitril ist der Komplex vermutlich unzersetzt löslich, worauf auch die Bestimmung der Suszeptibilität in Lösung hinweist.

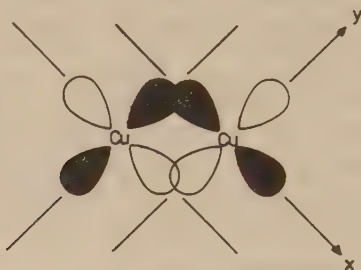
Zur Oxidation zum Komplex $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu\text{-(Ac)}_2\text{VOMe}_3\text{nane}]^{2+}$ muß jedoch Luftsauerstoff anwesend sein, was unter den Meßbedingungen der cyclischen Voltammetrie nicht der Fall war. Daher ist im Voltammogramm der Übergang $\text{V}_2(+\text{III}/+\text{III}) \longrightarrow (\text{VO})_2(+\text{IV}/+\text{IV})$ nicht zu beobachten.

Ob die Oxidation von $[\text{Me}_3\text{naneV } \mu\text{-O } \mu\text{-(Ac)}_2\text{VMe}_3\text{nane}]^{2+}$ zu $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu\text{-(Ac)}_2\text{VOMe}_3\text{nane}]^{2+}$ direkt erfolgt, oder ob erst ein Zerfall des V(+III/+III)-Komplexes, anschließende Oxidation der Zerfallsprodukte zu zwei Vandium(+IV)-Einkernkomplexen und schließlich erneute Dimerisierung in Gegenwart von überschüssigen Acetationen erfolgt, ist nicht geklärt. Für die zweite Hypothese spricht die Tatsache, daß sich der blaue V(+IV/IV)-Komplex auch durch die Reaktion von $\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2$ in wäßriger Natriumacetat-Lösung darstellen läßt.

Die Umsetzung von $[\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2]$ mit $[\text{Me}_3\text{naneCuCl}_2]$

Die antiferromagnetischen Eigenschaften des Komplexes $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu\text{-(Ac)}_2\text{ VOMe}_3\text{nane}]^{2+}$ lassen sich durch die einfache Besetzung der d_{xy} -Orbitale der Vanadiumatome erklären.

Bei Kupfer(+II)-Ionen (d^9 -System, ein ungepaartes Elektron) ist das "magnetische Orbital" das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, dessen Orbitallappen bei einem Zweikernkomplex mit zwei Brücken X genau in Richtung dieser Brücken liegen:



Die Folge einer möglichen Überlappung beider $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale ist, daß die meisten zweifach verbrückten Kupfer(+II)-Zweikernkomplexe antiferromagnetisch gekoppelt sind [66], [67].

Um der Frage nachzugehen, welche magnetischen Eigenschaften ein heteronuklearer Zweikernkomplex besitzt, bei dem je ein d_{xy} - und ein $d_{x^2-y^2}$ -Orbital einfach besetzt sind, wurde versucht, einen Kupfer(+II)-Vanadium(+IV)-Komplex mit dem Liganden Me_3nane zu synthetisieren.

Dazu mußte zunächst der bis dahin unbekannte Komplex $\text{Me}_3\text{naneCuCl}_2$ dargestellt werden. Dieses geschieht analog zur Darstellung des schon bekannten Komplexes naneCuCl_2 [68], indem eine Lösung von Kupfer(+II)-Chlorid in Methanol mit dem Liganden Me_3nane gerührt und ein-

geengt wird, bis das gewünschte grüne Produkt $\text{Me}_3\text{naneCuCl}_2$ ausfällt.

Werden dann äquimolare Lösungen von $\text{Me}_3\text{naneCuCl}_2$ und $\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2$ in Wasser vermischt und der pH-Wert der resultierenden Lösung mit verdünnter Natronlauge auf sieben eingestellt, so lassen sich nach Zugabe von Natriumperchlorat drei verschiedene Substanzen isolieren: über Nacht fallen aus der Lösung nebeneinander hellblaue (1) und türkisfarbene (2) Kristalle aus; aus dem Filtrat lassen sich dann noch nach mehreren Wochen hellgrüne (3) Kristalle isolieren.

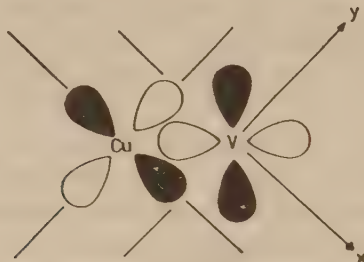
Das Infrarotspektrum der hellblauen Kristalle (1) zeigt, daß der Komplex Hydroxobrücken besitzt; eine $[\text{V}=\text{O}]$ -Valenzschwingung um 950 cm^{-1} fehlt jedoch. Auch ein qualitativer Vanadium-Nachweis (mit Wasserstoffperoxid und 2,6-Pyridindicarbonsäure [69]) verläuft negativ. Die Elementaranalyse zeigt, daß es sich um den schon bekannten Komplex $[\text{Me}_3\text{naneCu } \mu\text{-(OH)}_2 \text{ CuMe}_3\text{nane}](\text{ClO}_4)_2$ handelt [67].

Das Infrarotspektrum der türkisfarbenen Kristalle ist mit Ausnahme einer Bande bei 970 cm^{-1} (Vanadium-Oxo-Valenzschwingung) mit dem Infrarotspektrum der hellblauen Kristalle (1) identisch. Die Elementaranalyse bestätigt, daß es sich hierbei um den gewünschten Komplex $[\text{Me}_3\text{naneCu } \mu\text{-(OH)}_2 \text{ VOMe}_3\text{nane}](\text{ClO}_4)_2$ handelt.

Die Messung des magnetischen Momentes des Komplexes ergibt einen Wert für μ_{eff} von 1.95 B.M. bei 293 K pro magnetisches Zentrum. Dieser Wert ist etwas höher als der "spin only"-Wert von 1.73 B.M. pro ungepaartem Elektron. Das magnetische Moment des Komplexes ist zwischen 128 K und 293 K temperaturunabhängig; unterhalb von 128 K tritt bei fallender Temperatur eine Erhöhung von μ_{eff} ein. Eine Anpassungsrechnung ergibt ein ferromagnetisches Verhalten mit einem J-Wert von $+42\text{ cm}^{-1}$ bei einem g-Wert von 2.1 (die Anpassungsrechnung setzt für das Vanadiumatom den gleichen g-Wert voraus wie für das Kupferatom). Ob es sich hierbei um einen echten Ferromagnetismus handelt, oder ob experimentelle Gegebenheiten diese Kopplung nur vortäuschen, kann nur durch eine Magnetmessung bei tieferen Temperaturen als 98 K festgestellt werden.

Der Komplex sollte jedoch ferromagnetisch sein, da als magnetisches Orbital beim Kupferatom das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und beim Vanadiumatom

das d_{xy} -Orbital nur einfach besetzt ist. Das Überlappungsintegral dieser beiden Orbitale ist jedoch Null, d.h. es ist keine antiferromagnetische Wechselwirkung gegeben und der ferromagnetische Anteil überwiegt:



Für den Komplex $[\text{Cu VO}(\text{fsa})_2\text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ ($(\text{fsa})_2\text{en}^{4-}$: $\text{N,N}'$ -Bis(3-Carboxy-4-Hydroxybenzyl)Ethylendiamin) wurde auch ferromagnetisches Verhalten mit einem J -Wert von $+118 \text{ cm}^{-1}$ bei einem g -Wert von 2.02 gefunden [70].

Das Infrarotspektrum der grünen Kristalle (3) ist wieder identisch mit dem Infrarotspektrum der blauen Kristalle (1). Löst man den Komplex in Wasser und säuert mit verdünnter Salpetersäure an, so lassen sich in der Lösung mit Silbernitratlösung freie Chloridionen nachweisen. Die Elementaranalyse zeigt ein Verhältnis von $\text{Me}_3\text{nane} : \text{Cl}^- = 2 : 3$. Es ist daher wahrscheinlich, daß die vorliegenden grünen Kristalle (3) die Struktur $[\text{Me}_3\text{naneCu } \mu\text{-(OH)} \mu\text{-Cl CuMe}_3\text{nane}](\text{ClO}_4)_2$ haben. Durch eine Hydrolyse zerfällt der Komplex, und das Chloridion läßt sich durch Silbernitratlösung nachweisen.

5. Experimenteller Teil

1. Darstellung der Liganden

a) 1.4.7.-Triazacyclononan (nane)

Die Darstellung des Liganden 1.4.7.-Triazacyclononan erfolgte nach bereits veröffentlichten Vorschriften [71], [72], [73].

b) N,N',N''-Trimethyl-1.4.7.-Triazacyclononan (Me₃nane)

11 g 1.4.7.-Triazacyclononan werden tropfenweise unter Eiskühlung mit 75 ml 90%iger Ameisensäure und 30 ml 37%igem Formaldehyd versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt; danach werden 75 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben und die entstehende Lösung am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Das zurückbleibende Trihydrochlorid des Liganden wird in 50 ml Wasser gelöst; die klare, blaßgelbe Lösung wird solange mit festem Natriumhydroxid versetzt, bis sich das Amin als Öl oben auf der Lösung abscheidet. Das Reaktionsprodukt wird abpipettiert und kann ohne weitere Reinigung zur Komplexsynthese verwendet werden.

2. Darstellung der Komplexe

a) Ruthenium

1.4.7.-Triazacyclononan-Trichloro-Ruthenium(III) [naneRuCl₃]

1 g RuCl₃·xH₂O (ca. 5 mmol) werden in 20 ml Dimethylsulfoxid fünf Minuten zum Sieden erhitzt. Die entstehende klare hellorangefarbene Lösung wird gekühlt und mit 0.65g nane (5 mmol) versetzt und wei-

tere fünf Minuten refluxiert. Nach Kühlung fällt ein blaßgelber Feststoff aus ($[\text{naneRu}(\text{DMSO})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$), der abgesaugt und mit Ether gewaschen wird. 0.3 g dieser Substanz werden in 10 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit fällt der orangefarbene Komplex $[\text{naneRuCl}_3]$ aus, der abgesaugt und mit Wasser und Aceton gewaschen wird.

Ausbeute: 200 mg (= 12% bez. auf nane)

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% Cl
gef.:	20.79	4.54	12.16	31.68
ber.:	21.41	4.49	12.48	31.59

1.4.7.-Triazacyclononan-Tribromo-Ruthenium(III) $[\text{naneRuBr}_3]$

Die Darstellung erfolgt analog zur Synthese von $[\text{naneRuCl}_3]$. Statt konzentrierter Salzsäure wird eine 48%ige Bromwasserstoffsäure verwendet. Nach ca. zehn Minuten fällt ein rostbraunes Pulver aus, das wie oben isoliert und gereinigt wird.

Ausbeute: 10% bez. auf nane

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% Br
gef.:	16.23	3.40	9.27	46.80
ber.:	15.33	3.19	8.94	51.03

Di-(1.4.7.-Triazacyclononan)-Ruthenium(II)-Diiodid [naneRunane]I₂

Di-(1.4.7.-Triazacyclononan)-Ruthenium(II)-Dihexafluorophosphat
[naneRunane](PF₆)₂

0.1 g [naneRuCl₃] (0.3 mmol) werden in 40 ml Wasser suspendiert und mit 0.3 g nane (2.4 mmol) versetzt. Das Gemisch wird solange unter Rückfluß erhitzt, bis eine klare gelb-grüne Lösung entstanden ist. Es werden 3 g Natriumiodid (Natriumhexafluorophosphat) zugegeben; nach etwa drei Tagen fallen hellgrüne Kristalle des gewünschten Produktes aus, die abgesaugt und mit Ethanol und Ether gewaschen werden.

Ausbeute: 80 mg (= 41% bez. auf [naneRuCl₃])

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% I
gef.:	22.20	5.30	13.00	39.00
ber.:	22.20	5.28	12.94	39.09

berechnet auf [naneRunane]I₂·2H₂O

Ausbeute: 52 mg (= 27% bez. auf [naneRuCl₃])

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% P
gef.:	22.65	4.73	13.19	8.76
ber.:	22.18	4.62	12.96	9.55

berechnet auf [naneRunane](PF₆)₂

Tri- μ -Chloro-Bis[(1.4.7.-Triazacyclononan)-Ruthenium(+II/+III)]-
Dihexafluorophosphat $[\text{naneRu } \mu\text{-Cl}_3 \text{ Runane}](\text{PF}_6)_2$

100 mg $[\text{naneRuCl}_3]$ (0.3 mmol) werden in 20 ml Wasser suspendiert und solange erhitzt, bis eine dunkelblaue, klare Lösung entsteht. Es wird 1 g Natriumhexafluorophosphat zugegeben und gekühlt. Die ausgefallenen dunkelvioletten Kristalle werden abgesaugt und im Exsikkator bei Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 82 mg (= 36% bez. auf $[\text{naneRuCl}_3]$)

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% Cl	% P
gef.:	16.25	4.20	8.92	11.44	6.54
ber.:	15.51	4.09	9.04	11.47	6.67

berechnet auf $[\text{naneRu } \mu\text{-Cl}_3 \text{ Runane}](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Di- μ -Hydroxo-Bis[(1.4.7.-Triazacyclononan)chloro-Ruthenium(+III)]-
Dihexafluorophosphat $[\text{naneRuCl } \mu\text{-(OH)}_2 \text{ ClRunane}](\text{PF}_6)_2$

Wird eine Lösung von 50 mg $[\text{naneRu } \mu\text{-Cl}_3 \text{ Runane}](\text{PF}_6)_2$ in 20 ml Wasser zwei Tage unter Rückfluß erhitzt, so färbt sich die Lösung gelbgrün. Läßt man die entstandene Lösung an der Luft stehen, lassen sich aus ihr nach einigen Tagen gelb-grüne Kristalle isolieren, die abgesaugt und mit Ethanol und Ether gewaschen werden.

Ausbeute: 22 mg (= 43% bez. auf $[\text{naneRu } \mu\text{-Cl}_3 \text{ Runane}](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% Cl
gef.:	16.52	3.62	10.15	8.64
ber.:	16.85	3.77	9.83	8.29

μ -Acetato-Di- μ -Hydroxo-Bis[(1.4.7.-Triazacyclononan)-Ruthenium(+III)-Triiodid [naneRu μ -Ac μ -(OH)₂ Runane]I₃

Zu einer Lösung von 2 g Natriumacetat in 25 ml Wasser werden 50 mg [naneRuCl₃] gegeben. Wird die Suspension erhitzt, so erhält man eine klare, gelb-grüne Lösung. Nach Zugabe von 1 g Natriumiodid und Kühlung fallen dunkelgrüne Kristalle aus, die abgesaugt und mit Ethanol und Ether gewaschen werden.

Ausbeute: 27 mg (= 19% bez auf [naneRuCl₃])

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% I
gef.:	17.60	4.04	8.91	39.65
ber.:	17.64	3.89	8.83	39.99

Eine Lösung des Komplexes kann durch Zinkpulver zur gemischt-valenten Form reduziert werden. Diese zersetzt sich schnell an Luft, langsamer unter einer Argonatmosphäre.

b) Osmium

N,N',N''-Trihydro-1.4.7.-Triazacyclononan-Hexachloroosmat
([naneH₃][OsCl₆])

100 mg Kaliumhexachloroosmat (0,2 mmol) werden in 25 ml Wasser gelöst und mit 100 mg nane (0,78 mmol) versetzt. Es fällt sofort ein orangefarbener Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

Ausbeute: 92 mg (= 87% bez. auf K₂OsCl₆)

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N
gef.:	13.21	3.45	7.62
ber.:	13.46	3.37	7.85

1.4.7.-Triazacyclononan-Trichloro-Osmium(+III) [naneOsCl₃]

Wird eine Suspension von 300 mg [naneH₃][OsCl₆] in 25 ml Wasser mit verdünnter Natronlauge auf den pH-Wert 12 gebracht und vier Tage unter Rückfluß erhitzt, so fällt nach Abkühlung des Reaktionsgemisches ein braunes Pulver aus, das abgesaugt und mit Ethanol und Ether getrocknet wird.

Ausbeute: 30 mg (=13% bez. auf [naneH₃][OsCl₆])

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% Cl
gef.:	16.90	3.58	9.78	24.78
ber.:	16.91	3.53	9.86	24.99

c) Vanadium

1.4.7.-Triazacyclononan-Trichloro-Vanadium(+III) [naneVCl₃]

1 g Vanadiumtrichlorid (6.4 mmol) wird unter einer Argonatmosphäre in 50 ml Dimethylformamid gelöst; zu der entstehenden klaren roten Lösung werden 820 mg nane (6.4 mmol) gegeben; es tritt sofort eine dunkelviolette Färbung der Lösung ein. Nach einer Stunde Erhitzen unter Rückfluß fällt nach Kühlung der Lösung ein grünes Pulver aus, das abgesaugt und mit Ether gewaschen wird.

Ausbeute: 420 mg (= 23% bez. auf VCl₃)

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% Cl
gef.:	25.88	5.38	14.94	34.84
ber.:	25.15	5.24	14.67	37.14

N,N',N''-Trimethyl-1.4.7.-Triazacyclononan-Trichloro-Vanadium(+III)
[Me₃naneVCl₃]

Die Synthese erfolgt analog zur Darstellung von [naneVCl₃]; statt des Liganden nane wird 1 g Me₃nane (6.4 mmol) zugegeben. Aus der Lösung fällt ein dunkelvioletter Feststoff aus, der unter einer Argonatmosphäre abgesaugt und mit Ether gewaschen wird.

Ausbeute: 800 mg (= 38% bez. auf VCl₃)

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N
gef.:	35.85	7.00	13.90
ber.:	35.88	6.98	13.95

berechnet auf $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3] \cdot \text{DMF}$

N,N',N'' -Trimethyl-1.4.7.-Triazacyclononan-Dichloro-Oxovanadium(+IV)
 $[\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2]$

Wird eine Lösung von Vanadiumtrichlorid in Dimethylformamid mit Me_3nane versetzt und zwei Stunden an der Luft zum Sieden erhitzt, so beobachtet man eine Farbveränderung der Lösung von violett nach dunkelgrün. Aus dieser Lösung fallen im Laufe mehrerer Wochen hellblaue Kristalle aus, die abgesaugt und mit Ether gewaschen werden.

Ausbeute: 22% bez. auf VCl_3

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% Cl
gef.:	35.04	6.73	13.58	22.99
ber.:	34.95	6.79	13.59	22.59

Di- μ -Acetato- μ -Oxo-Bis[$(\text{N,N',N''}$ -Trimethyl-1.4.7.-Triazacyclononan)-
 Vanadium(+III)]-Diiodid $[\text{Me}_3\text{naneV } \mu\text{-O } \mu\text{-(Ac)}_2 \text{ VMe}_3\text{nane}] \text{I}_2$

Zu einer Lösung von 5 g Natriumacetat (61 mmol) in 50 ml Wasser wird 1 g $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3]$ (3 mmol) gegeben; die entstehende Suspension wird zehn Minuten unter Rückfluß und unter einer Argonatmosphäre erhitzt. Die resultierende dunkelgrüne Lösung wird mit 5 g Natrium-

iodid (33 mmol) versetzt und gekühlt. Nach wenigen Stunden fallen dunkelgrüne, nadelförmige Kristalle aus, die abgesaugt und mit Ether gewaschen werden.

Ausbeute: 490 mg (= 19% bez. auf $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3]$)

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% I
gef.:	30.38	5.89	9.89	29.72
ber.:	30.42	5.99	9.68	29.25

berechnet auf $[\text{Me}_3\text{naneV } \mu\text{-O } \mu\text{-(Ac)}_2 \text{ VMe}_3\text{nane}] \text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Di- μ -Acetato-Bis-[(N,N',N'')-Trimethyl-1.4.7.-Triazacyclononan)-Oxovandium(+IV)]-Diiodid $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu\text{-(Ac)}_2 \text{ VOMe}_3\text{nane}] \text{I}_2$

Läßt man das dunkelgrüne Filtrat der Darstellung von $[\text{Me}_3\text{naneV } \mu\text{-OH } \mu\text{-(Ac)}_2 \text{ VMe}_3\text{nane}] \text{I}_2$ mehrere Tage an der Luft stehen, so fallen aus der nun blau-violetten Lösung nebeneinander die blauen Kristalle $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu\text{-(Ac)}_2 \text{ VOMe}_3\text{nane}] \text{I}_2$ und unidentifizierte violette Kristalle aus.

Ausbeute: 5% bez. auf $[\text{Me}_3\text{naneVCl}_3]$

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% I
gef.:	31.19	5.67	9.51	29.90
ber.:	31.13	5.66	9.90	29.95

berechnet auf $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu\text{-(Ac)}_2 \text{ VOMe}_3\text{nane}] \text{I}_2$

d) Kupfer/Vanadium

N,N',N''-Trimethyl-1.4.7.-Triazacyclononan-Oxovanadium(+IV)-Di- μ -Hydroxo-N,N',N''-Trimethyl-1.4.7.-Triazacyclononan-Kupfer(+II)-Diperchlorat $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu\text{-(OH)}_2 \text{ CuMe}_3\text{nane}](\text{ClO}_4)_2$

200 mg $[\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2]$ (0.65 mmol) werden in 20 ml Wasser unter Erwärmen auf 50°C gelöst; zu der entstehenden dunkelblauen Lösung wird eine Lösung von 200 mg (0.65 mmol) $[\text{Me}_3\text{naneCuCl}_2]$ in 20 ml Wasser gegeben. Der pH-Wert der Mischung wird mit verdünnter Natronlauge auf sieben eingestellt; dabei tritt eine Farbveränderung von blau nach grün ein. Nach 30 Minuten Rühren bei 70°C wird die Lösung filtriert und mit 2 g Natriumperchlorat (16.3 mmol) versetzt. Es fallen neben den blauen Kristallen $[\text{Me}_3\text{naneCu } \mu\text{-(OH)}_2\text{-CuMe}_3\text{nane}](\text{ClO}_4)_2$ blau-grüne Kristalle $[\text{Me}_3\text{naneCu } \mu\text{-(OH)}_2\text{-VOMe}_3\text{nane}](\text{ClO}_4)_2$ aus, die abgesaugt und mit Ethanol und Ether gewaschen werden. Aus dem Filtrat fallen nach mehreren Wochen noch grüne Kristalle der vermuteten Struktur $[\text{Me}_3\text{naneCu } \mu\text{-Cl } \mu\text{-(OH) CuMe}_3\text{nane}](\text{ClO}_4)_2$ aus.

Ausbeute: 40 mg (= 9% bez. auf $[\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2]$)

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% Cu	% V
gef.:	30.32	6.12	11.91	8.87	6.97
ber.:	30.62	6.28	11.90	9.00	7.22

berechnet auf $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu\text{-(OH)}_2 \text{ CuMe}_3\text{nane}](\text{ClO}_4)_2$

Elementaranalyse:

	% C	% H	% N	% Cl
gef.:	30.30	5.87	11.05	15.90
ber.:	30.00	5.96	11.65	14.76

berechnet auf $[\text{Me}_3\text{naneCu } \mu\text{-Cl } \mu\text{-(OH) CuMe}_3\text{nane}](\text{ClO}_4)_2$

3. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen der Komplexe wurden in dem mikroanalytischen Laboratorium Beller in Göttingen und dem mikroanalytischen Laboratorium des Lehrstuhls für anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

4. Cyclische Voltammetrie

Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten mit einem Model 173 Potentiostaten und einem Model 175 Universalprogrammer des Herstellers Princeton Applied Research in Verbindung mit einer Meßzelle Metrohm E 554. Zur Registrierung der Voltammogramme wurde ein XY-Schreiber BD 90 der Firma Kipp und Zonen verwendet.

Als Gegenelektrode diente ein Platindraht, als Referenzelektrode eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Die Arbeitselektrode bestand aus planaren Gold-, Platin- und Glaskohlenstoffelektroden der Firma Metrohm.

Alle Lösungsmittel und Leitsalze wurden in spektrochemischer Reinheit bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

5. Magnetische Messungen

Die Suszeptibilität der Komplexe wurde mit einer Faraday-Waage (Bruker Magnet B-E 1088, Temperiereinheit B VT-1000, elektronische Mikrowaage Sartorius 7085 011) im Temperaturbereich zwischen 98 K und 293 K gemessen.

Für alle Komplexe wurde eine diamagnetische Ligandenkorrektur durchgeführt [74]. Die Berechnung von μ_{eff} und J erfolgte nach einem von R.Hartung geschriebenen Computerprogramm auf einem IBM-kompatiblen Tandon-Personalcomputer.

Die Messung der Suszeptibilität von Lösungen wurde an den NMR-Geräten Bruker WP 80 des Lehrstuhls für analytische Chemie und Bruker WM 250 des Lehrstuhls für anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

6. Absorptions- und Remissionsspektren

Die UV/VIS-Spektren wurden auf einem Unicam SP 8-100- und auf einem Perkin-Elmer Lambda 9-Spektrophotometer aufgenommen.

Festkörper-Remissionsspektren wurden als Kaliumbromidpreßlinge der Substanz mit dem Lambda 9-Gerät, ausgestattet mit einer Reflexionskugel als Detektor, registriert.

Als Referenz diente für die Spektren in Lösung das reine Lösungsmittel, für die Festkörper-Remissionsspektren Bariumsulfat.

7. Infrarotspektroskopie

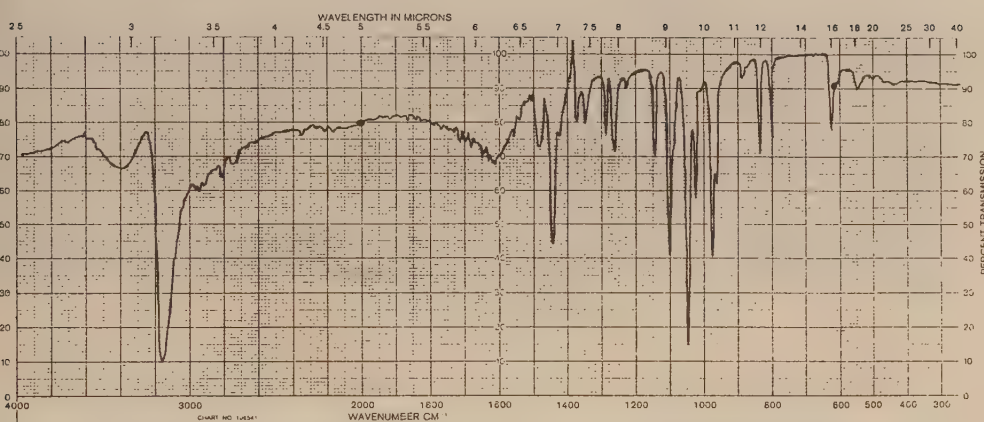
Die Infrarotspektren der Verbindungen wurden als Kaliumbromidpreßling gegen einen Preßling aus reinem Kaliumbromid als Referenz auf einem Infrarotspektrometer Beckman Acculab 10 aufgenommen.

Für Infrarotspektren zwischen 400 cm^{-1} und 200 cm^{-1} wurden Preßlinge aus Rubidiumiodid an einem Perkin-Elmer 983-Infrarotspektrometer vermessen (Lehrstuhl für analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum).

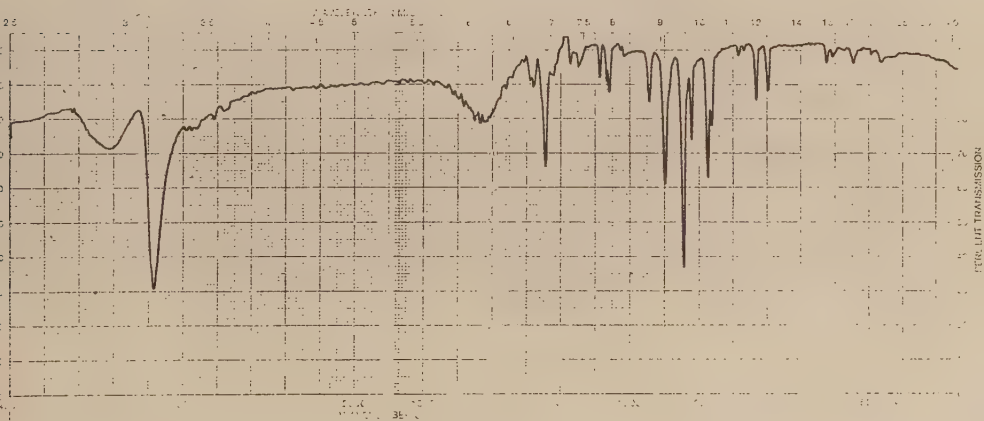
Zur genauen Bestimmung von Bandenlagen wurde in Einzelfällen ein Fourier-Transform-Infrarotspektrometer des Herstellers Bruker, Typ IPS 85, am Lehrstuhl für anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum herangezogen.

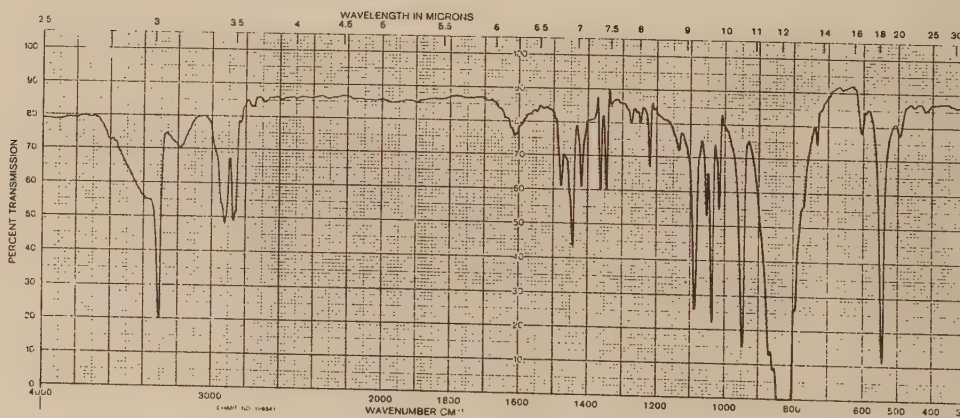
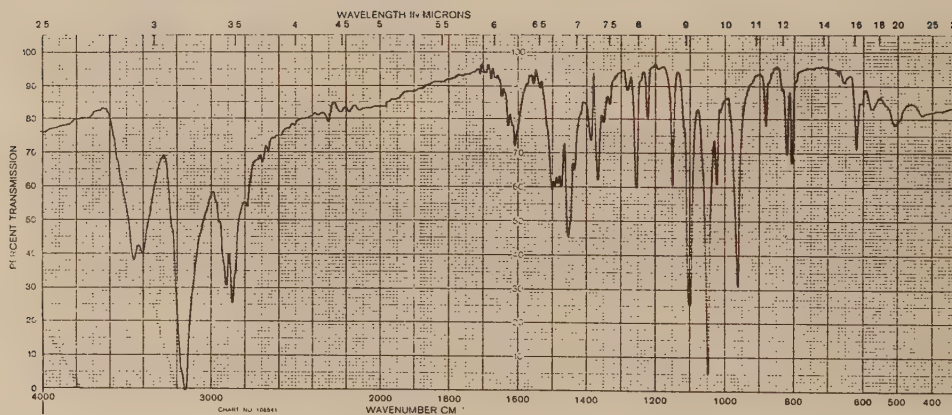
6. Infrarotspektren

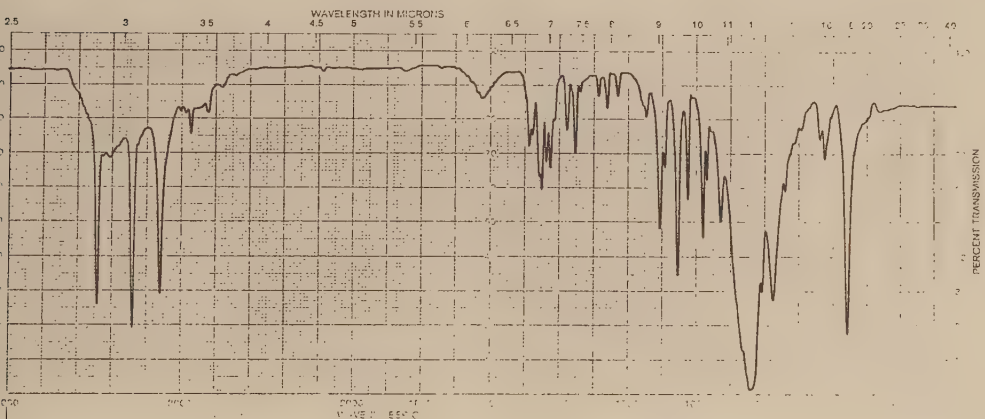
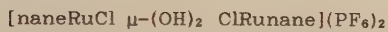
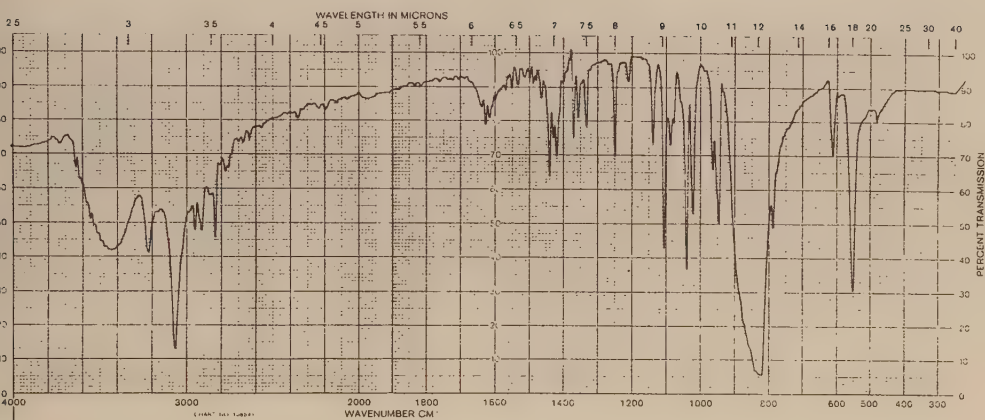
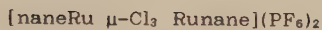
[nanRuCl_3]

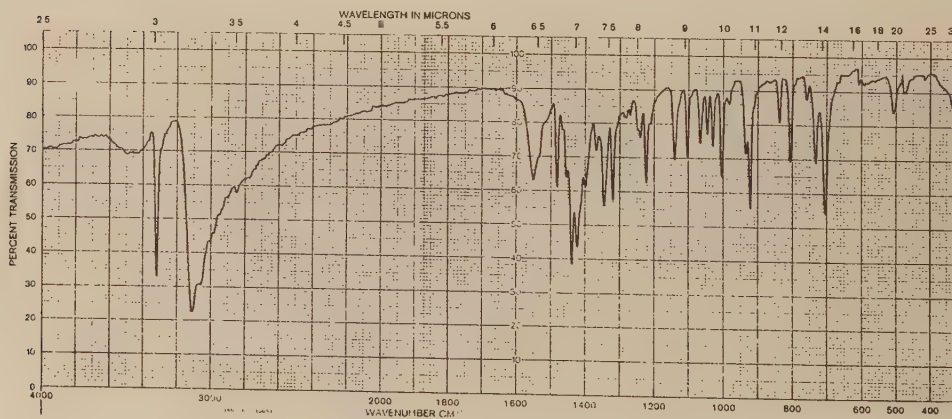
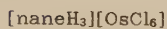
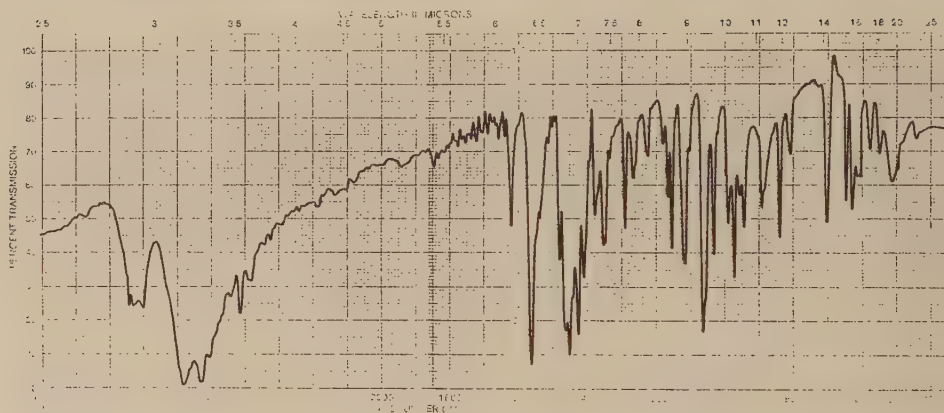
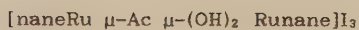


[nanRuBr_3]

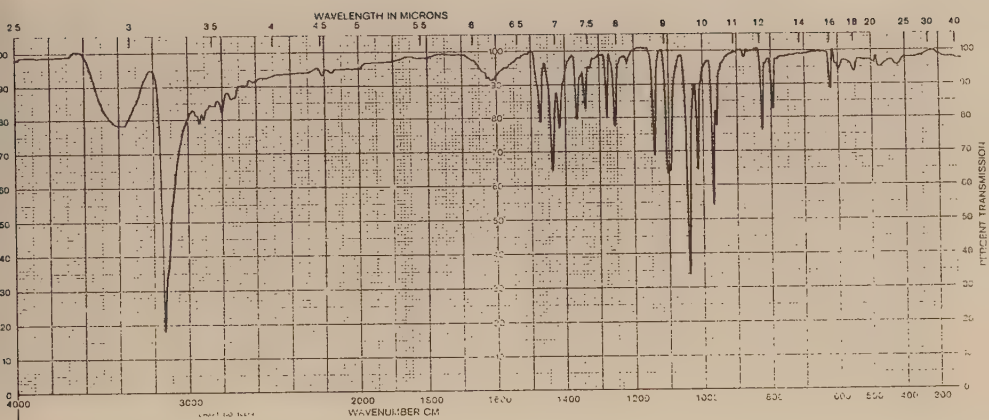




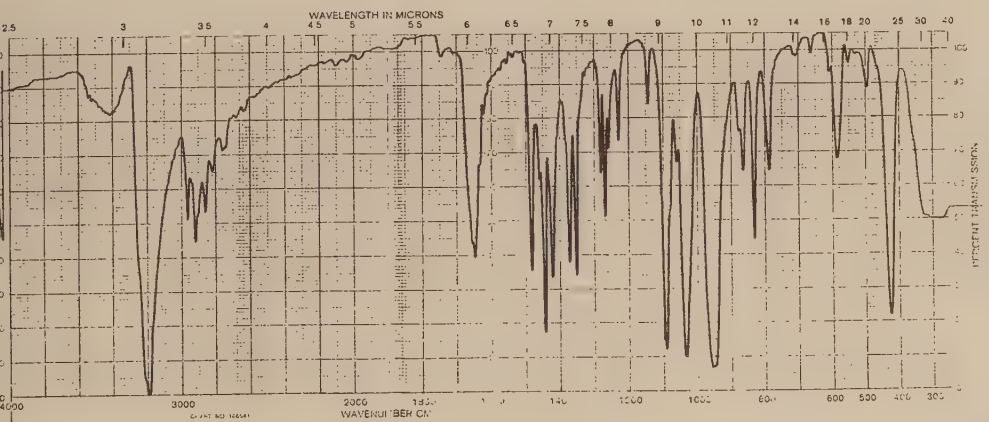




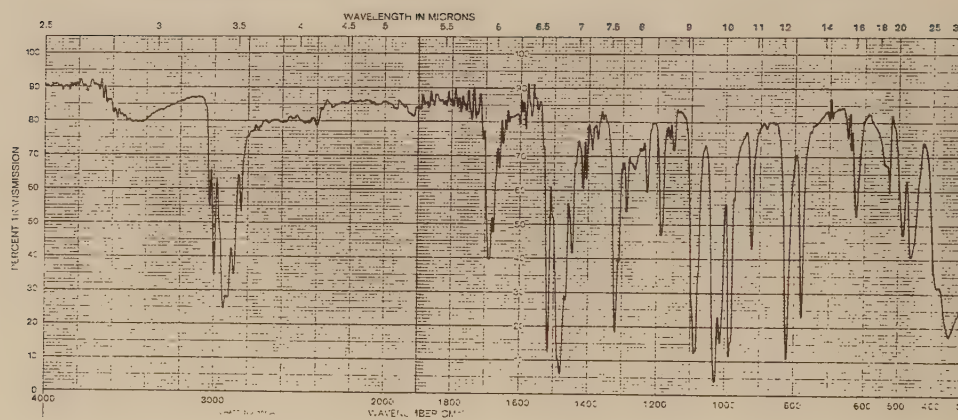
[naneOsCl₃]



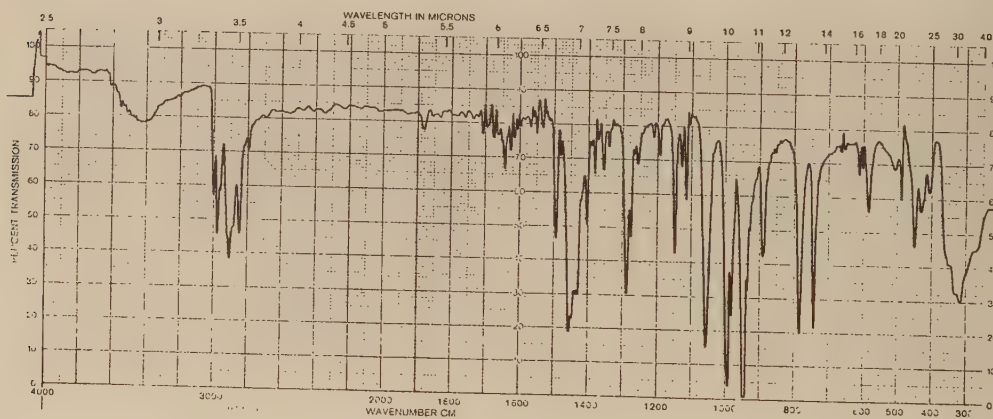
[naneVCl₃]



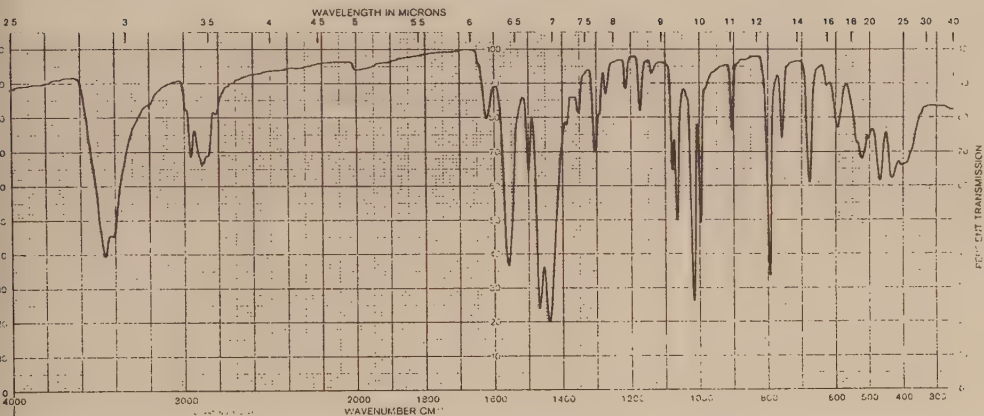
[Me₃naneVCl₃]-DMF



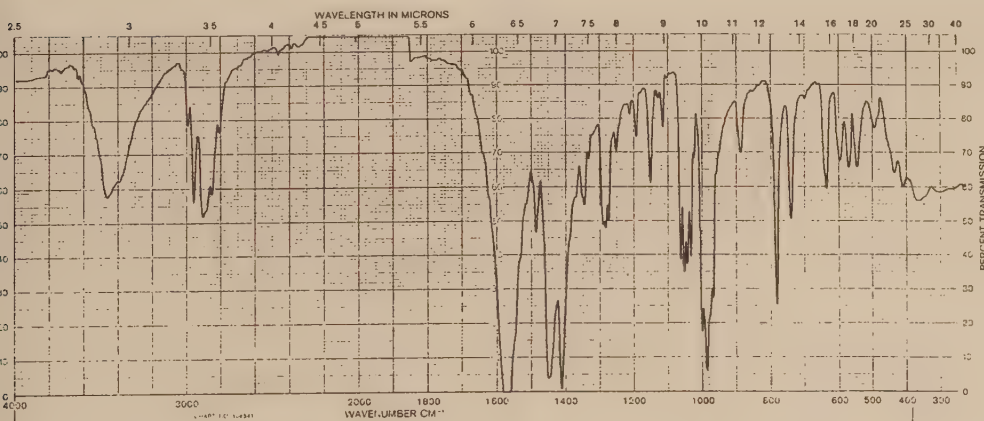
[Me₃naneVOCl₂]

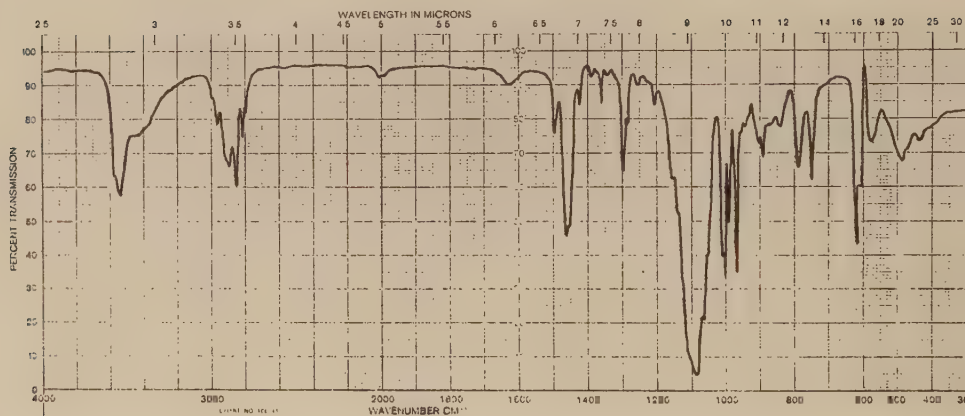
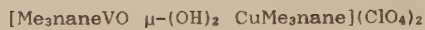


[Me₃naneV μ-O μ-(Ac)₂ VMe₃nane]I₂



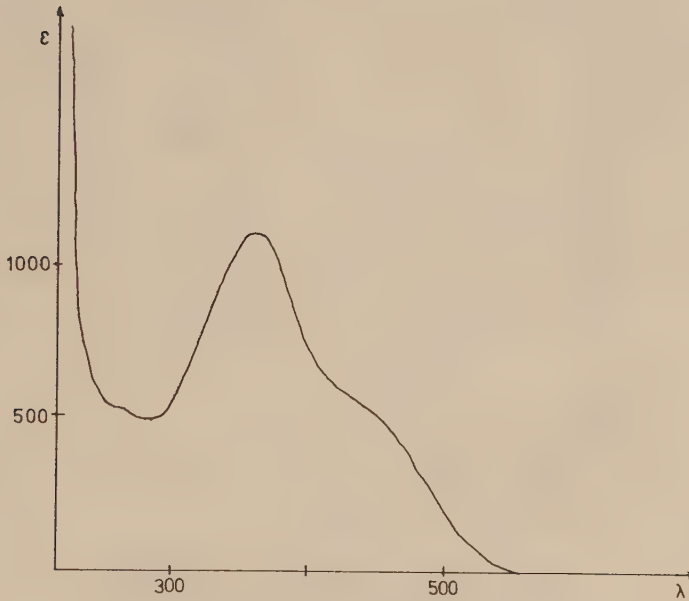
[Me₃naneVO μ-(Ac)₂ VOMe₃nane]I₂





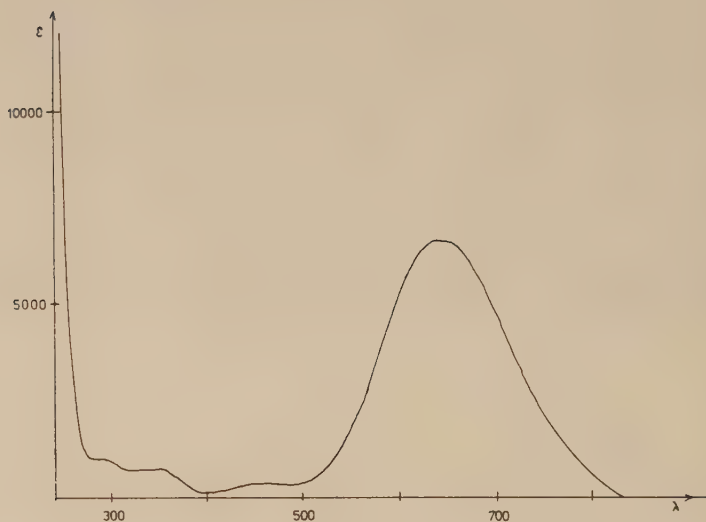
7. UV/VIS-Spektren

[naneRunane]²⁺ in Wasser



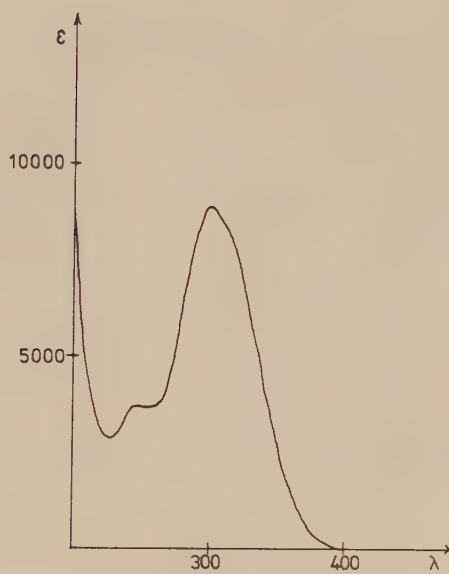
$\lambda_{\text{max}} = 358 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1120 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

[naneRu μ -Cl₂ Runane]²⁺ in Wasser



λ_{max1}	= 608 nm	(ϵ_1 = 6600 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
λ_{max2}	= 440 nm	(ϵ_2 = 400 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
λ_{max3}	= 350 nm	(ϵ_3 = 750 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
λ_{max4}	= 290 nm	(ϵ_4 = 1000 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)

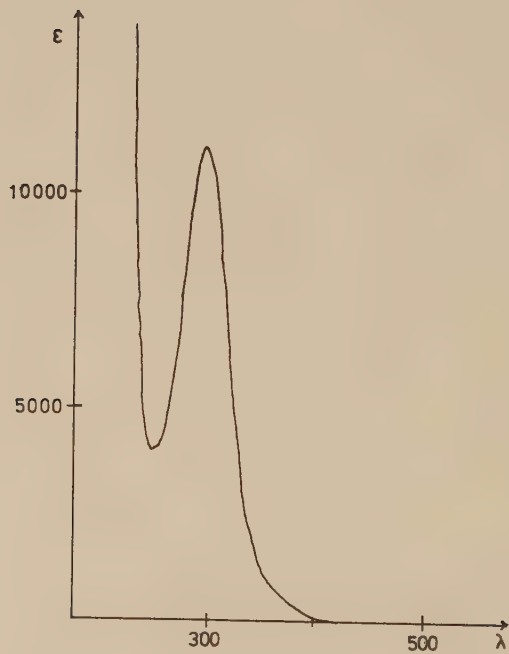
[*naneRuCl* μ -(OH)₂ ClRunane]²⁺ in Wasser



$\lambda_{\text{max1}} = 298 \text{ nm} \quad (\epsilon_1 = 8900 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

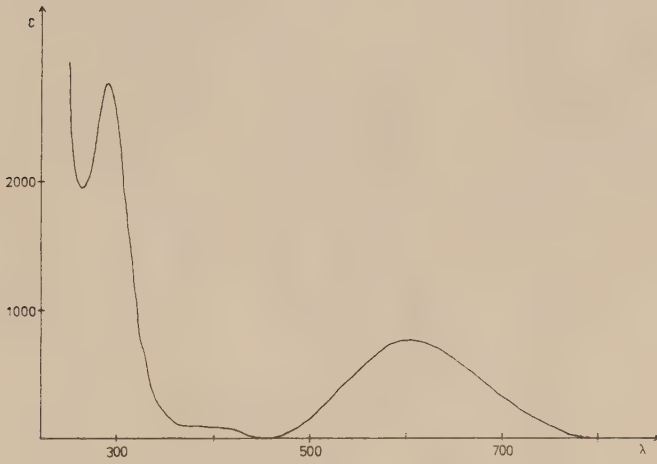
$\lambda_{\text{max2}} = 250 \text{ nm} \quad (\epsilon_2 = 3700 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

[naneRu μ -Ac μ -(OH)₂ Runane]³⁺ in Wasser



$\lambda_{\text{max}} = 296 \text{ nm}$ ($\epsilon = 11000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

[naneRu μ -Ac μ -(OH)₂ Runane]²⁺ in Wasser/Zinkpulver

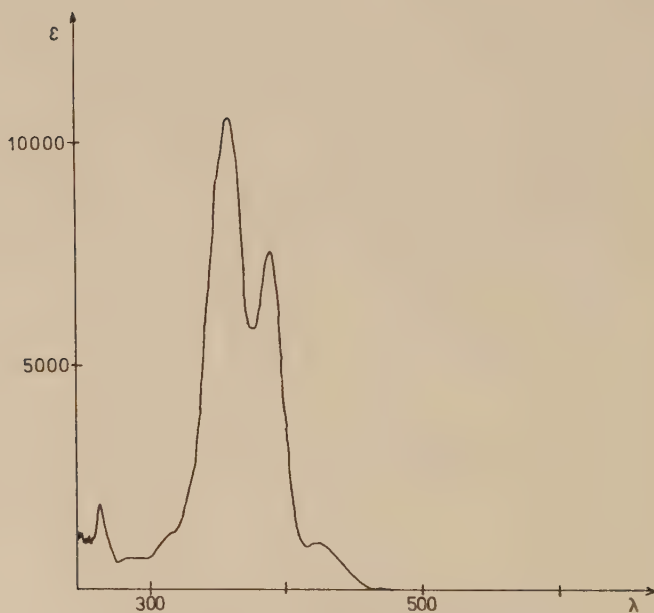


$$\lambda_{\max 1} = 600 \text{ nm} \quad (\epsilon_1 = 750 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

$$\lambda_{\max 2} = 400 \text{ nm} \quad (\epsilon_2 = 75 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

$$\lambda_{\max 3} = 296 \text{ nm} \quad (\epsilon_3 = 2700 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

[naneH₃][OsCl₆] in Wasser



$\lambda_{\text{max1}} = 420 \text{ nm} \quad (\epsilon_1 = 1091 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

$\lambda_{\text{max2}} = 380 \text{ nm} \quad (\epsilon_2 = 7390 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

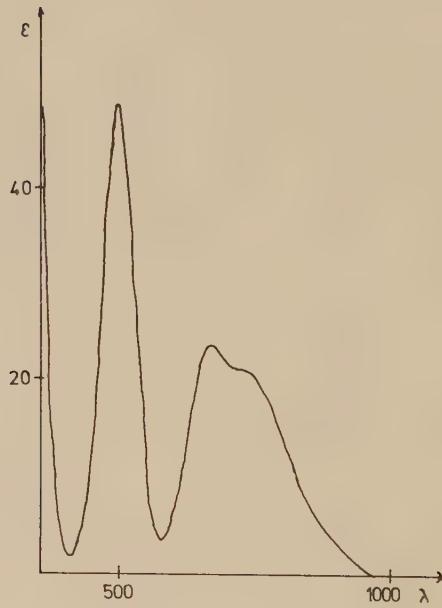
$\lambda_{\text{max3}} = 347 \text{ nm} \quad (\epsilon_3 = 10330 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

[Me₃naneVCl₃•DMF] Remissionsspektrum



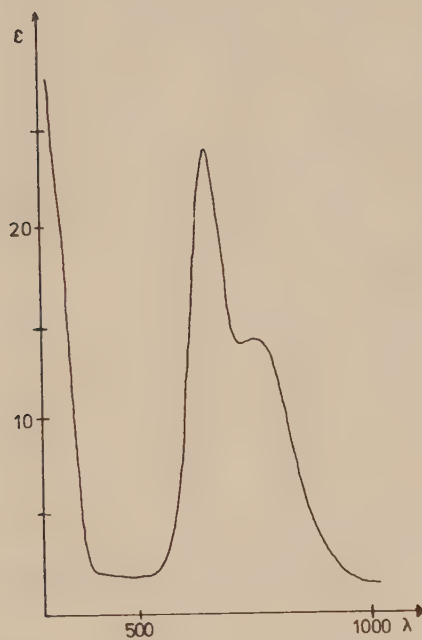
$$\lambda_{\max} = 497 \text{ nm}$$

"[Me₃naneVOCl₂]" (grün) in Acetonitril



λ_{max1}	= 760 nm	(ϵ_1 = 14 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
λ_{max2}	= 667 nm	(ϵ_2 = 23.5 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
λ_{max3}	= 499 nm	(ϵ_3 = 47 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)

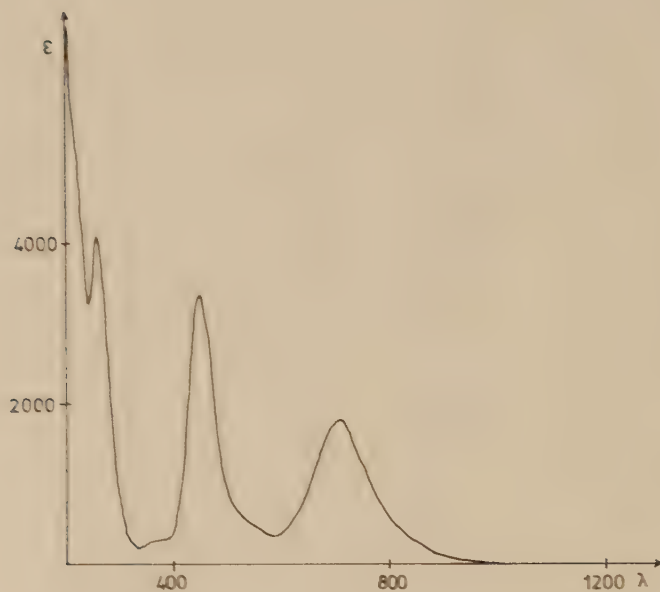
[Me₃naneVOCl₂] (blau) in Acetonitril



$\lambda_{\text{max1}} = 767 \text{ nm} \quad (\epsilon_2 = 14 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

$\lambda_{\text{max2}} = 667 \text{ nm} \quad (\epsilon_2 = 23.5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

[Me₃naneV μ-O μ-(Ac)₂ VMe₃nane]²⁺ in Acetonitril

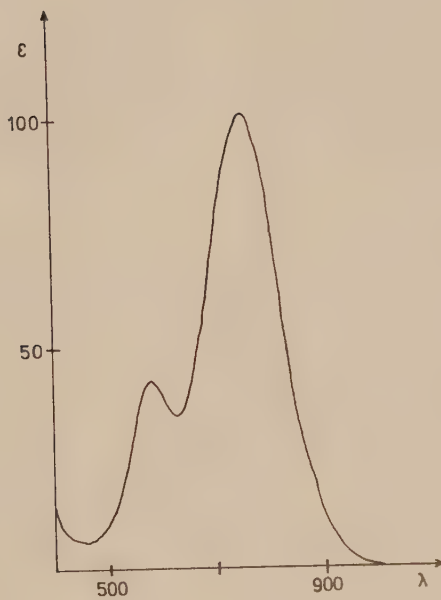


$\lambda_{\text{max1}} = 709 \text{ nm} \quad (\epsilon_1 = 1900 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

$\lambda_{\text{max2}} = 449 \text{ nm} \quad (\epsilon_2 = 3550 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

$\lambda_{\text{max3}} = 258 \text{ nm} \quad (\epsilon_3 = 4070 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

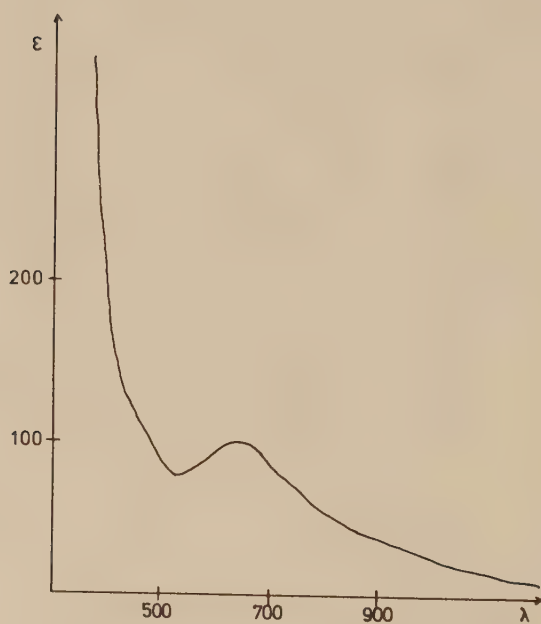
[Me₃naneVO μ -(Ac)₂ VOMe₃nane]²⁺ in Acetonitril



$\lambda_{\text{max1}} = 755 \text{ nm}$ ($\epsilon_1 = 101 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

$\lambda_{\text{max2}} = 583 \text{ nm}$ ($\epsilon_2 = 42 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

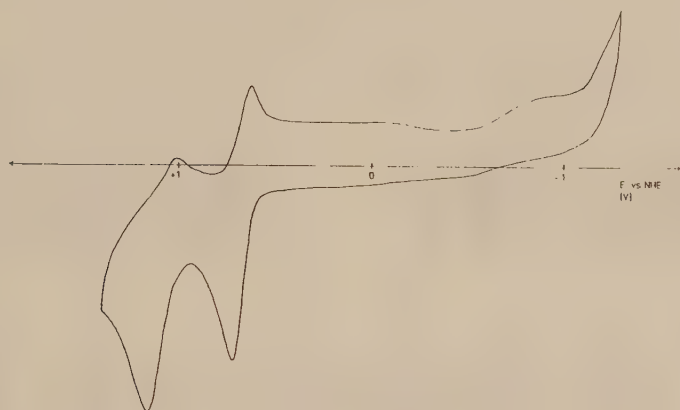
[Me₃aneVO μ -(OH)₂ CuMe₃ane]²⁺ in Dimethylformamid



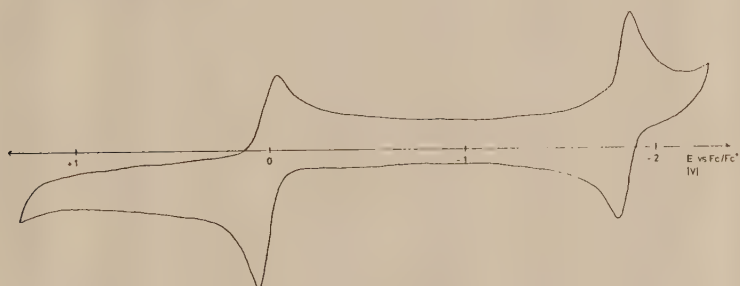
$\lambda_{\max} = 638 \text{ nm}$ ($\epsilon = 100 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

8. Cyclovoltammogramme

[naneVO μ -(OH) $_2$ VOnane]I $_2$ in H $_2$ O/LiClO $_4$ (glassy-carbon-Elektrode)



[Me $_3$ naneV μ -O μ -(Ac) $_2$ VMe $_3$ nane](PF $_6$) $_2$ in CH $_3$ CN/TBAPF $_6$ (glassy-carbon-Elektrode)



9. Protokolle der Magnetmessungen

[naneRuCl₃]

Auswertung der Suszeptibilitaetsmessung vom 12.12.1983

NANE RU CL3

Protokoll-Nummer : 148/83

Einwaage	:	41.84	mg	Curieconstante	0.1431E+01	
B(dB/dz)	:	8.5349	T ² /cm	Theta	-71.6	K
diamagnetische Korrektur:	:	1.1500	mg	Spins berechn.	1.57	
Diamagnetischer Ligand	:	0.1172	mg	pro magnet. Kern	1.57	
Molekulargewicht	:	336.500	g/Mol	Korrelation	0.9802	
magnetische Stoechiom.	:	1.00	Kerne			

T/K	dg/ag	Chi g	Chi gk	Chi mol	1/Chi mol	mue C	mue Ck	mue CW	mue CWk
99	2.65	+1.3634E-05	+1.4054E-05	+4.7293E-03	+2.1145E+02	1.9253	1.9253	2.5328	2.5328
103	2.40	+1.2737E-05	+1.3157E-05	+4.4275E-03	+2.2586E+02	1.9097	1.9097	2.4865	2.4865
106	2.21	+1.2055E-05	+1.2476E-05	+4.1981E-03	+2.3821E+02	1.9042	1.9042	2.4557	2.4557
110	2.03	+1.1409E-05	+1.1830E-05	+3.9807E-03	+2.5121E+02	1.8967	1.8967	2.4243	2.4243
118	1.90	+1.0943E-05	+1.1363E-05	+3.8238E-03	+2.6152E+02	1.8996	1.8996	2.4080	2.4080
123	1.77	+1.0477E-05	+1.0897E-05	+3.6688E-03	+2.7271E+02	1.8992	1.8992	2.3890	2.3890
128	1.65	+1.0046E-05	+1.0466E-05	+3.5220E-03	+2.8393E+02	1.8988	1.8988	2.3712	2.3712
133	1.56	+9.7232E-06	+1.0144E-05	+3.4133E-03	+2.9297E+02	1.9054	1.9054	2.3634	2.3634
138	1.47	+9.4003E-06	+9.8208E-06	+3.3046E-03	+3.0260E+02	1.9098	1.9098	2.3537	2.3537
143	1.39	+9.1132E-06	+9.5336E-06	+3.2081E-03	+3.1172E+02	1.9154	1.9154	2.3465	2.3465
148	1.31	+8.8262E-06	+9.2466E-06	+3.1115E-03	+3.2139E+02	1.9191	1.9191	2.3377	2.3377
153	1.23	+8.5392E-06	+8.9595E-06	+3.0149E-03	+3.3169E+02	1.9207	1.9207	2.3272	2.3272
158	1.18	+8.3598E-06	+8.7801E-06	+2.9545E-03	+3.3846E+02	1.9322	1.9322	2.3293	2.3293
163	1.12	+8.1445E-06	+8.5649E-06	+2.8821E-03	+3.4697E+02	1.9383	1.9383	2.3255	2.3255
168	1.07	+7.9651E-06	+8.3855E-06	+2.8217E-03	+3.5439E+02	1.9471	1.9471	2.3254	2.3254
173	1.02	+7.7857E-06	+8.2061E-06	+2.7613E-03	+3.6214E+02	1.9546	1.9546	2.3242	2.3242
178	0.97	+7.6063E-06	+8.0267E-06	+2.7010E-03	+3.7024E+02	1.9609	1.9609	2.3221	2.3221
183	0.93	+7.4628E-06	+7.8832E-06	+2.6527E-03	+3.7698E+02	1.9704	1.9704	2.3241	2.3241
188	0.89	+7.3193E-06	+7.7397E-06	+2.6044E-03	+3.8397E+02	1.9788	1.9788	2.3254	2.3254
193	0.85	+7.1758E-06	+7.5961E-06	+2.5561E-03	+3.9122E+02	1.9863	1.9863	2.3258	2.3258
199	0.81	+7.0323E-06	+7.4526E-06	+2.5078E-03	+3.9875E+02	1.9928	1.9928	2.3254	2.3254
203	0.78	+6.9246E-06	+7.3450E-06	+2.4716E-03	+4.0460E+02	2.0032	2.0032	2.3298	2.3298
208	0.75	+6.8170E-06	+7.2374E-06	+2.4354E-03	+4.1062E+02	2.0128	2.0128	2.3337	2.3337
213	0.72	+6.7093E-06	+7.1297E-06	+2.3992E-03	+4.1681E+02	2.0216	2.0216	2.3369	2.3369
218	0.69	+6.6017E-06	+7.0221E-06	+2.3629E-03	+4.2320E+02	2.0297	2.0297	2.3394	2.3394
223	0.66	+6.4941E-06	+6.9144E-06	+2.3267E-03	+4.2979E+02	2.0371	2.0371	2.3414	2.3414
228	0.64	+6.4223E-06	+6.8427E-06	+2.3026E-03	+4.3430E+02	2.0491	2.0491	2.3489	2.3489
233	0.61	+6.3147E-06	+6.7350E-06	+2.2663E-03	+4.4124E+02	2.0550	2.0550	2.3497	2.3497
238	0.59	+6.2427E-06	+6.6633E-06	+2.2422E-03	+4.4599E+02	2.0659	2.0659	2.3563	2.3563
243	0.56	+6.1353E-06	+6.5537E-06	+2.2060E-03	+4.5331E+02	2.0705	2.0705	2.3560	2.3560
248	0.54	+6.0635E-06	+6.4839E-06	+2.1818E-03	+4.5835E+02	2.0803	2.0803	2.3616	2.3616
253	0.52	+5.9918E-06	+6.4121E-06	+2.1577E-03	+4.6346E+02	2.0895	2.0895	2.3668	2.3668
258	0.50	+5.9200E-06	+6.3404E-06	+2.1335E-03	+4.6870E+02	2.0982	2.0982	2.3715	2.3715
263	0.48	+5.8483E-06	+6.2686E-06	+2.1094E-03	+4.7407E+02	2.1064	2.1064	2.3759	2.3759
268	0.47	+5.8124E-06	+6.2327E-06	+2.0973E-03	+4.7680E+02	2.1202	2.1202	2.3867	2.3867
273	0.45	+5.7406E-06	+6.1610E-06	+2.0732E-03	+4.8235E+02	2.1275	2.1275	2.3904	2.3904
278	0.43	+5.6689E-06	+6.0892E-06	+2.0490E-03	+4.8804E+02	2.1344	2.1344	2.3936	2.3936
283	0.41	+5.5971E-06	+6.0175E-06	+2.0249E-03	+4.9386E+02	2.1408	2.1408	2.3964	2.3964
288	0.40	+5.5612E-06	+5.9816E-06	+2.0128E-03	+4.9682E+02	2.1532	2.1532	2.4060	2.4060
293	0.38	+5.4859E-06	+5.9098E-06	+1.9887E-03	+5.0285E+02	2.1587	2.1587	2.4081	2.4081

[naneRuBr₃]

Auswertung der Suszeptibilitätsmessung vom 18.01.1984

RU NANE BR3

Protokoll-Nummer : 12/84

Einwaage	:	59.92	mg	Curieconstante	0.1431E+01
B ₁ (dB/dz)	:	6.5349	T ² /cm	Theta	-60.6 K
diamagnetische Korrektur:	:	1.1500	mg	Spins berechn.	1.57
Diamagnetismus Ligand	:	0.2240	mg	pro magnet. Kern	1.57
Molekulargewicht	:	470.000	g/Mol	Korrelation	0.9852
magnetische Stoechiom.	:	1.00	Kerne		

T/K	dg/mg	Chi g	Chi gk	Chi mol	1/Chi mol	µ _{eff} C	µ _{eff} Ck	µ _{eff} CW	µ _{eff} CWk
98	2.88	+1.0096E-05	+1.0658E-05	+5.0091E-03	+1.9964E+02	1.9814	1.9814	2.5207	2.5207
103	2.60	+9.3948E-06	+9.9561E-06	+4.6794E-03	+2.1370E+02	1.9433	1.9433	2.4745	2.4745
108	2.40	+8.8938E-06	+9.4550E-06	+4.4439E-03	+2.2503E+02	1.9592	1.9592	2.4480	2.4480
113	2.22	+8.4428E-06	+9.0041E-06	+4.2319E-03	+2.3630E+02	1.9556	1.9556	2.4240	2.4240
116	2.06	+8.0420E-06	+8.6032E-06	+4.0435E-03	+2.4731E+02	1.9534	1.9534	2.4034	2.4034
123	1.92	+7.6912E-06	+8.2525E-06	+3.8787E-03	+2.5782E+02	1.9533	1.9533	2.3866	2.3866
128	1.79	+7.3656E-06	+7.9268E-06	+3.7256E-03	+2.6841E+02	1.9529	1.9529	2.3706	2.3706
133	1.69	+7.1150E-06	+7.6763E-06	+3.6078E-03	+2.7717E+02	1.9590	1.9590	2.3636	2.3636
138	1.59	+6.8645E-06	+7.4257E-06	+3.4901E-03	+2.8653E+02	1.9626	1.9626	2.3545	2.3545
143	1.50	+6.6390E-06	+7.2003E-06	+3.3841E-03	+2.9550E+02	1.9673	1.9673	2.3475	2.3475
148	1.41	+6.4135E-06	+6.9748E-06	+3.2781E-03	+3.0505E+02	1.9698	1.9698	2.3387	2.3387
153	1.32	+6.1881E-06	+6.7493E-06	+3.1722E-03	+3.1524E+02	1.9702	1.9702	2.3279	2.3279
158	1.27	+6.0628E-06	+6.6240E-06	+3.1133E-03	+3.2120E+02	1.9834	1.9834	2.3331	2.3331
163	1.21	+5.9125E-06	+6.4737E-06	+3.0427E-03	+3.2866E+02	1.9916	1.9916	2.3327	2.3327
168	1.15	+5.7622E-06	+6.3234E-06	+2.9720E-03	+3.3647E+02	1.9983	1.9983	2.3311	2.3311
173	1.09	+5.6119E-06	+6.1731E-06	+2.9014E-03	+3.4467E+02	2.0036	2.0036	2.3282	2.3282
178	1.04	+5.4866E-06	+6.0478E-06	+2.8425E-03	+3.5181E+02	2.0116	2.0116	2.3290	2.3290
183	0.99	+5.3613E-06	+5.9226E-06	+2.7836E-03	+3.5925E+02	2.0184	2.0184	2.3288	2.3288
188	0.94	+5.2361E-06	+5.7973E-06	+2.7247E-03	+3.6701E+02	2.0240	2.0240	2.3276	2.3276
193	0.90	+5.1358E-06	+5.6971E-06	+2.6776E-03	+3.7346E+02	2.0330	2.0330	2.3305	2.3305
198	0.86	+5.0356E-06	+5.5969E-06	+2.6305E-03	+3.8015E+02	2.0410	2.0410	2.3325	2.3325
203	0.82	+4.9354E-06	+5.4967E-06	+2.5834E-03	+3.8708E+02	2.0480	2.0480	2.3358	2.3358
208	0.78	+4.8352E-06	+5.3964E-06	+2.5363E-03	+3.9427E+02	2.0541	2.0541	2.3342	2.3342
213	0.75	+4.7601E-06	+5.3213E-06	+2.5010E-03	+3.9984E+02	2.0641	2.0641	2.3394	2.3394
218	0.72	+4.6849E-06	+5.2461E-06	+2.4657E-03	+4.0557E+02	2.0734	2.0734	2.3440	2.3440
223	0.68	+4.5847E-06	+5.1459E-06	+2.4186E-03	+4.1347E+02	2.0769	2.0769	2.3422	2.3422
228	0.66	+4.5346E-06	+5.0958E-06	+2.3950E-03	+4.1753E+02	2.0898	2.0898	2.3512	2.3512
233	0.63	+4.4594E-06	+5.0207E-06	+2.3597E-03	+4.2378E+02	2.0969	2.0969	2.3540	2.3540
238	0.60	+4.3843E-06	+4.9455E-06	+2.3244E-03	+4.3022E+02	2.1034	2.1034	2.3561	2.3561
243	0.57	+4.3091E-06	+4.8703E-06	+2.2891E-03	+4.3686E+02	2.1092	2.1092	2.3576	2.3576
248	0.55	+4.2590E-06	+4.8202E-06	+2.2655E-03	+4.4140E+02	2.1198	2.1198	2.3647	2.3647
253	0.52	+4.1838E-06	+4.7451E-06	+2.2302E-03	+4.4839E+02	2.1243	2.1243	2.3651	2.3651
258	0.50	+4.1337E-06	+4.6950E-06	+2.2086E-03	+4.5319E+02	2.1338	2.1338	2.3713	2.3713
263	0.48	+4.0836E-06	+4.6449E-06	+2.1831E-03	+4.5807E+02	2.1429	2.1429	2.3770	2.3770
268	0.46	+4.0335E-06	+4.5948E-06	+2.1595E-03	+4.6306E+02	2.1514	2.1514	2.3823	2.3823
273	0.44	+3.9834E-06	+4.5446E-06	+2.1360E-03	+4.6817E+02	2.1595	2.1595	2.3873	2.3873
278	0.42	+3.9333E-06	+4.4945E-06	+2.1124E-03	+4.7339E+02	2.1672	2.1672	2.3916	2.3916
283	0.40	+3.8832E-06	+4.4444E-06	+2.0889E-03	+4.7872E+02	2.1744	2.1744	2.3959	2.3959
288	0.38	+3.8331E-06	+4.3943E-06	+2.0653E-03	+4.8418E+02	2.1811	2.1811	2.3996	2.3996
293	0.36	+3.7830E-06	+4.3442E-06	+2.0418E-03	+4.8977E+02	2.1874	2.1874	2.4030	2.4030

[naneRu μ -Cl₂ Runane](PF₆)₂

Auswertung der Suszeptibilitätsmessung vom 10.08.83

KOEPPEN 59 V

Protokoll-Nummer : 74/83

Einwaage	:	53.03	mg	Curieconstante	0.1904E+01	
B ₀ (dB/dz)	:	6.5349	T ² /cm	Theta	-16.2	K
diamagnetische Korrektur	:	1.1500	mg	Spins berechnt.	1.28	
Diamagnetismus Ligand	:	0.2225	mg	prob magnet. Kern	0.91	
Molekulargewicht	:	856.500	g/Mol	Korrelation	0.9912	
magnetische Stoechiom.	:	2.00	Kerne			

T/K	dg/mg	Chi _g	Chi _{gk}	Chi _{mol}	1/Chi _{mol}	μ_{ue} C	μ_{ue} Ck	μ_{ue} CW	μ_{ue} CWk
93	0.86	+5.6899E-06	+6.3197E-06	+5.4128E-03	+1.8475E+02	2.0065	1.4188	2.1738	1.5371
98	0.73	+5.3219E-06	+5.9517E-06	+5.0977E-03	+1.9617E+02	1.9988	1.4134	2.1573	1.5255
103	0.62	+5.0105E-06	+5.6403E-06	+4.8310E-03	+2.0700E+02	1.9949	1.4106	2.1456	1.5172
108	0.49	+4.6425E-06	+5.2723E-06	+4.5158E-03	+2.2145E+02	1.9750	1.3965	2.1175	1.4973
113	0.38	+4.3311E-06	+4.9609E-06	+4.2491E-03	+2.3535E+02	1.9596	1.3856	2.0950	1.4814
118	0.29	+4.0763E-06	+4.7062E-06	+4.0308E-03	+2.4809E+02	1.9504	1.3791	2.0796	1.4705
123	0.20	+3.8216E-06	+4.4514E-06	+3.8126E-03	+2.6229E+02	1.9366	1.3694	2.0599	1.4566
128	0.13	+3.6234E-06	+4.2532E-06	+3.6429E-03	+2.7451E+02	1.9311	1.3655	2.0494	1.4491
133	0.07	+3.4536E-06	+4.0834E-06	+3.4974E-03	+2.8592E+02	1.9288	1.3638	2.0426	1.4443
138	0.01	+3.2837E-06	+3.9136E-06	+3.3520E-03	+2.9833E+02	1.9234	1.3600	2.0329	1.4375
143	-0.04	+3.1422E-06	+3.7720E-06	+3.2307E-03	+3.0935E+02	1.9222	1.3592	2.0279	1.4339
148	-0.08	+3.0290E-06	+3.6588E-06	+3.1337E-03	+3.1911E+02	1.9259	1.3618	2.0283	1.4342
153	-0.13	+2.8874E-06	+3.5172E-06	+3.0125E-03	+3.3195E+02	1.9200	1.3576	2.0188	1.4275
158	-0.16	+2.8025E-06	+3.4323E-06	+2.9398E-03	+3.4016E+02	1.9274	1.3629	2.0235	1.4308
163	-0.20	+2.6893E-06	+3.3191E-06	+2.8428E-03	+3.5177E+02	1.9251	1.3612	2.0182	1.4271
168	-0.23	+2.6043E-06	+3.2342E-06	+2.7701E-03	+3.6100E+02	1.9292	1.3642	2.0198	1.4282
173	-0.26	+2.5194E-06	+3.1492E-06	+2.6973E-03	+3.7074E+02	1.9318	1.3660	2.0200	1.4284
178	-0.29	+2.4345E-06	+3.0643E-06	+2.6246E-03	+3.8101E+02	1.9329	1.3668	2.0188	1.4275
183	-0.32	+2.3496E-06	+2.9794E-06	+2.5518E-03	+3.9187E+02	1.9326	1.3665	2.0161	1.4256
188	-0.34	+2.2929E-06	+2.9228E-06	+2.5034E-03	+3.9946E+02	1.9401	1.3718	2.0217	1.4296
193	-0.36	+2.2363E-06	+2.8662E-06	+2.4549E-03	+4.0735E+02	1.9466	1.3764	2.0264	1.4329
198	-0.39	+2.1514E-06	+2.7812E-06	+2.3821E-03	+4.1979E+02	1.9422	1.3733	2.0199	1.4283
203	-0.41	+2.0948E-06	+2.7246E-06	+2.3356E-03	+4.2852E+02	1.9465	1.3764	2.0224	1.4301
208	-0.43	+2.0382E-06	+2.6680E-06	+2.2851E-03	+4.3761E+02	1.9497	1.3786	2.0240	1.4312
213	-0.45	+1.9816E-06	+2.6114E-06	+2.2367E-03	+4.4710E+02	1.9519	1.3802	2.0246	1.4316
218	-0.46	+1.9532E-06	+2.5831E-06	+2.2124E-03	+4.5200E+02	1.9640	1.3888	2.0355	1.4393
223	-0.48	+1.8966E-06	+2.5265E-06	+2.1639E-03	+4.6213E+02	1.9645	1.3891	2.0344	1.4385
228	-0.49	+1.8683E-06	+2.4982E-06	+2.1397E-03	+4.6736E+02	1.9752	1.3967	2.0440	1.4453
233	-0.51	+1.8117E-06	+2.4415E-06	+2.0912E-03	+4.7820E+02	1.9740	1.3958	2.0413	1.4434
238	-0.53	+1.7551E-06	+2.3849E-06	+2.0427E-03	+4.8955E+02	1.9718	1.3943	2.0377	1.4408
243	-0.54	+1.7268E-06	+2.3566E-06	+2.0184E-03	+4.9543E+02	1.9806	1.4005	2.0454	1.4463
248	-0.55	+1.6985E-06	+2.3283E-06	+1.9942E-03	+5.0146E+02	1.9888	1.4063	2.0525	1.4514
253	-0.56	+1.6702E-06	+2.3000E-06	+1.9700E-03	+5.0763E+02	1.9965	1.4117	2.0592	1.4561
258	-0.58	+1.6136E-06	+2.2434E-06	+1.9215E-03	+5.2044E+02	1.9912	1.4080	2.0525	1.4514
263	-0.59	+1.5852E-06	+2.2151E-06	+1.8972E-03	+5.2709E+02	1.9976	1.4125	2.0581	1.4553
268	-0.60	+1.5569E-06	+2.1868E-06	+1.8730E-03	+5.3391E+02	2.0036	1.4168	2.0631	1.4588
273	-0.61	+1.5286E-06	+2.1585E-06	+1.8487E-03	+5.4091E+02	2.0091	1.4206	2.0677	1.4621
278	-0.62	+1.5003E-06	+2.1302E-06	+1.8245E-03	+5.4810E+02	2.0141	1.4242	2.0717	1.4649
283	-0.63	+1.4720E-06	+2.1018E-06	+1.8002E-03	+5.5548E+02	2.0185	1.4273	2.0754	1.4675
288	-0.64	+1.4437E-06	+2.0735E-06	+1.7760E-03	+5.6307E+02	2.0225	1.4301	2.0785	1.4697
293	-0.65	+1.4154E-06	+2.0452E-06	+1.7517E-03	+5.7086E+02	2.0260	1.4326	2.0811	1.4716

[naneOsCl₃]

Auswertung der Suszeptibilitätsmessung vom 19.01.1984

NANE OS CL3

Protokoll-Nummer : 13/84

Einwaage : 74.46 mg
B*(dB/dz) : 8.5349 T²/cm
diamagnetische Korrektur: 1.1500 mg
Diamagnetismus Ligand : 0.2864 mg
Molekulargewicht : 425.700 g/Mol
magnetische Stoechiom. : 1.00 Kerne

Curieconstante 0.1498E+01
Theta -68.5 K
Spins berechnt. 1.52
pro magnet. Kern 1.52
Korrelation 0.9838

T/K	dg/mg	Chi g	Chi gk	Chi mol	1/Chi mol	µ _{eff} C	µ _{eff} Ck	µ _{eff} CN	µ _{eff} CNk
98	3.86	+1.0141E-05	+1.0718E-05	+4.5628E-03	+2.1917E+02	1.8911	1.8911	2.4649	2.4649
103	3.55	+9.4756E-06	+1.0053E-05	+4.2795E-03	+2.3367E+02	1.8776	1.8776	2.4228	2.4228
108	3.30	+8.9715E-06	+9.5489E-06	+4.0650E-03	+2.4600E+02	1.8738	1.8738	2.3954	2.3954
113	3.08	+8.5280E-06	+9.1054E-06	+3.8762E-03	+2.5799E+02	1.8716	1.8716	2.3720	2.3720
118	2.87	+8.1046E-06	+8.6820E-06	+3.6959E-03	+2.7057E+02	1.8676	1.8676	2.3479	2.3479
123	2.69	+7.7417E-06	+8.3191E-06	+3.5415E-03	+2.8237E+02	1.8665	1.8665	2.3289	2.3289
128	2.54	+7.4393E-06	+8.0167E-06	+3.4127E-03	+2.9302E+02	1.8691	1.8691	2.3159	2.3159
133	2.42	+7.1974E-06	+7.7748E-06	+3.3097E-03	+3.0214E+02	1.8763	1.8763	2.3095	2.3095
138	2.29	+6.9353E-06	+7.5127E-06	+3.1982E-03	+3.1268E+02	1.8787	1.8787	2.2982	2.2982
143	2.18	+6.7135E-06	+7.2909E-06	+3.1038E-03	+3.2219E+02	1.8840	1.8840	2.2913	2.2913
148	2.08	+6.5119E-06	+7.0893E-06	+3.0179E-03	+3.3135E+02	1.8900	1.8900	2.2859	2.2859
153	1.97	+6.2902E-06	+6.8676E-06	+2.9235E-03	+3.4205E+02	1.8914	1.8914	2.2757	2.2757
158	1.90	+6.1490E-06	+6.7264E-06	+2.8634E-03	+3.4923E+02	1.9022	1.9022	2.2775	2.2775
163	1.83	+6.0079E-06	+6.5853E-06	+2.8034E-03	+3.5671E+02	1.9117	1.9117	2.2782	2.2782
168	1.76	+5.8668E-06	+6.4442E-06	+2.7433E-03	+3.6453E+02	1.9199	1.9199	2.2779	2.2779
173	1.69	+5.7257E-06	+6.3031E-06	+2.6832E-03	+3.7269E+02	1.9268	1.9268	2.2765	2.2765
178	1.62	+5.5845E-06	+6.1619E-06	+2.6231E-03	+3.8122E+02	1.9324	1.9324	2.2740	2.2740
183	1.56	+5.4636E-06	+6.0410E-06	+2.5716E-03	+3.8886E+02	1.9400	1.9400	2.2743	2.2743
188	1.51	+5.3628E-06	+5.9402E-06	+2.5287E-03	+3.9546E+02	1.9499	1.9499	2.2776	2.2776
193	1.45	+5.2418E-06	+5.8192E-06	+2.4772E-03	+4.0368E+02	1.9554	1.9554	2.2761	2.2761
198	1.40	+5.1410E-06	+5.7184E-06	+2.4343E-03	+4.1079E+02	1.9634	1.9634	2.2778	2.2778
203	1.36	+5.0604E-06	+5.6378E-06	+2.4000E-03	+4.1667E+02	1.9739	1.9739	2.2828	2.2828
208	1.32	+4.9797E-06	+5.5571E-06	+2.3657E-03	+4.2271E+02	1.9838	1.9838	2.2872	2.2872
213	1.27	+4.8789E-06	+5.4583E-06	+2.3227E-03	+4.3052E+02	1.9892	1.9892	2.2868	2.2868
218	1.23	+4.7983E-06	+5.3757E-06	+2.2884E-03	+4.3698E+02	1.9974	1.9974	2.2899	2.2899
223	1.19	+4.7176E-06	+5.2950E-06	+2.2541E-03	+4.4364E+02	2.0050	2.0050	2.2924	2.2924
228	1.15	+4.6370E-06	+5.2144E-06	+2.2198E-03	+4.5050E+02	2.0119	2.0119	2.2943	2.2943
233	1.12	+4.5765E-06	+5.1539E-06	+2.1940E-03	+4.5579E+02	2.0220	2.0220	2.3001	2.3001
238	1.09	+4.5160E-06	+5.0934E-06	+2.1683E-03	+4.6120E+02	2.0315	2.0315	2.3054	2.3054
243	1.05	+4.4354E-06	+5.0129E-06	+2.1339E-03	+4.6862E+02	2.0364	2.0364	2.3057	2.3057
248	1.02	+4.3749E-06	+4.9523E-06	+2.1082E-03	+4.7434E+02	2.0448	2.0448	2.3101	2.3101
253	0.99	+4.3144E-06	+4.8918E-06	+2.0824E-03	+4.8021E+02	2.0527	2.0527	2.3140	2.3140
258	0.96	+4.2539E-06	+4.8313E-06	+2.0567E-03	+4.8622E+02	2.0600	2.0600	2.3174	2.3174
263	0.94	+4.2136E-06	+4.7910E-06	+2.0395E-03	+4.9031E+02	2.0712	2.0712	2.3253	2.3253
268	0.91	+4.1531E-06	+4.7305E-06	+2.0138E-03	+4.9658E+02	2.0776	2.0776	2.3280	2.3280
273	0.88	+4.0926E-06	+4.6700E-06	+1.9880E-03	+5.0301E+02	2.0834	2.0834	2.3302	2.3302
278	0.86	+4.0523E-06	+4.6297E-06	+1.9709E-03	+5.0739E+02	2.0933	2.0933	2.3370	2.3370
283	0.84	+4.0120E-06	+4.5894E-06	+1.9537E-03	+5.1185E+02	2.1028	2.1028	2.3435	2.3435
288	0.81	+3.9515E-06	+4.5299E-06	+1.9280E-03	+5.1868E+02	2.1073	2.1073	2.3445	2.3445
293	0.79	+3.9112E-06	+4.4886E-06	+1.9108E-03	+5.2334E+02	2.1160	2.1160	2.3504	2.3504

[naneVC13]

Dateiname : nanevc13.MAG

Einwaage	= 57.55 [mg]	Molekulargewicht	= 286.50 [g/mol]
Feldstärke	= 6.5349 [T ² /cm]	Anzahl der Kerne	= 1
diawaag. Korrektur	= 180.60 [-Xm*10 ⁻⁶]	entsprechend	= 0.2417 [mg]
Köcherkorrektur	= 1.24 [mg]	Weiß-Temperatur θ	= -43.5 [K]
Korrelation	= 0.9842	Curie-Konstante C	= 0.97
μ_{eff} (C) 293 K	= 2.73 [B.M.]	ung.El./Kern	= 1.91
μ_{eff} (CW) 293 K	= 2.92 [B.M.]	ung.El./Kern	= 2.09
zu Xm addierter TIP-Wert	= +0.000E+00	[-Xm*10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	

T	dg	Xg	Xm	Xm*T	μ_{ck}	μ_{cw}
98	9.62	+2.8958E-05	+8.2966E-03	+8.1307E-01	2.55	3.06
103	8.95	+2.7211E-05	+7.7959E-03	+8.0298E-01	2.53	3.02
108	8.34	+2.5620E-05	+7.3400E-03	+7.9272E-01	2.52	2.98
113	7.83	+2.4289E-05	+6.9589E-03	+7.8636E-01	2.51	2.95
118	7.43	+2.3246E-05	+6.6600E-03	+7.8588E-01	2.51	2.93
123	6.99	+2.2098E-05	+6.3311E-03	+7.7873E-01	2.50	2.90
128	6.62	+2.1133E-05	+6.0546E-03	+7.7499E-01	2.49	2.88
133	6.34	+2.0403E-05	+5.8454E-03	+7.7744E-01	2.49	2.87
138	6.03	+1.9594E-05	+5.6137E-03	+7.7469E-01	2.49	2.85
143	5.79	+1.8968E-05	+5.4344E-03	+7.7711E-01	2.49	2.85
148	5.55	+1.8342E-05	+5.2550E-03	+7.7774E-01	2.49	2.84
153	5.30	+1.7690E-05	+5.0682E-03	+7.7543E-01	2.49	2.82
158	5.15	+1.7299E-05	+4.9561E-03	+7.8306E-01	2.50	2.83
163	4.97	+1.6829E-05	+4.8215E-03	+7.8591E-01	2.51	2.82
168	4.82	+1.6438E-05	+4.7095E-03	+7.9119E-01	2.52	2.82
173	4.66	+1.6021E-05	+4.5899E-03	+7.9405E-01	2.52	2.82
178	4.51	+1.5629E-05	+4.4778E-03	+7.9704E-01	2.52	2.82
183	4.39	+1.5316E-05	+4.3881E-03	+8.0302E-01	2.53	2.82
188	4.26	+1.4977E-05	+4.2909E-03	+8.0670E-01	2.54	2.82
193	4.14	+1.4664E-05	+4.2013E-03	+8.1084E-01	2.55	2.82
198	4.03	+1.4377E-05	+4.1191E-03	+8.1557E-01	2.55	2.82
203	3.93	+1.4116E-05	+4.0443E-03	+8.2100E-01	2.56	2.82
208	3.84	+1.3882E-05	+3.9771E-03	+8.2723E-01	2.57	2.83
213	3.75	+1.3647E-05	+3.9098E-03	+8.3279E-01	2.58	2.83
218	3.66	+1.3412E-05	+3.8426E-03	+8.3768E-01	2.59	2.83
223	3.58	+1.3203E-05	+3.7828E-03	+8.4356E-01	2.60	2.84
228	3.51	+1.3021E-05	+3.7305E-03	+8.5054E-01	2.61	2.85
233	3.43	+1.2812E-05	+3.6707E-03	+8.5527E-01	2.62	2.85
238	3.36	+1.2630E-05	+3.6184E-03	+8.6117E-01	2.62	2.85
243	3.29	+1.2447E-05	+3.5660E-03	+8.6655E-01	2.63	2.86
248	3.23	+1.2290E-05	+3.5212E-03	+8.7326E-01	2.64	2.86
253	3.17	+1.2134E-05	+3.4764E-03	+8.7952E-01	2.65	2.87
258	3.12	+1.2003E-05	+3.4390E-03	+8.8726E-01	2.66	2.88
263	3.06	+1.1847E-05	+3.3942E-03	+8.9266E-01	2.67	2.88
268	3.01	+1.1717E-05	+3.3568E-03	+8.9962E-01	2.68	2.89
273	2.95	+1.1560E-05	+3.3120E-03	+9.0416E-01	2.69	2.90
278	2.90	+1.1430E-05	+3.2746E-03	+9.1034E-01	2.70	2.90
283	2.85	+1.1299E-05	+3.2372E-03	+9.1613E-01	2.71	2.91
288	2.81	+1.1195E-05	+3.2073E-03	+9.2371E-01	2.72	2.92
293	2.77	+1.1091E-05	+3.1774E-03	+9.3099E-01	2.73	2.92

[Me3naneVCl3·DMF]

Einwaage	= 32.31 [mg]	Molekulargewicht	= 328.29 [g/mol]
Feldstärke	= 6.5349 [T ² /cm]	Anzahl der Kerne	= 1
diamag. Korrektur	= 272.00 [-Xm·10 ⁶]	entsprechend	= 0.1784 [mg]
Köcherkorrektur	= 1.31 [mg]	Weiß-Temperatur θ	= -22.9 [K]
Korrelation	= 0.9973	Curie-Konstante C	= 0.89
μeff (C) 293 K	= 2.90 [B.M.]	ung.El./Kern	= 2.07
μeff (CW) 293 K	= 3.01 [B.M.]	ung.El./Kern	= 2.18
zu Xm addierter TIP-Wert	= +0.000E+00 [-Xm·10 ⁶ cm ³ /mol]		

T	dg	Xg	Xm	Xm·T	μck	μcmk
98	5.04	+3.0332E-05	+9.9576E-03	+9.7585E-01	2.79	3.10
103	4.65	+2.8520E-05	+9.3628E-03	+9.6437E-01	2.78	3.07
108	4.33	+2.7033E-05	+8.8747E-03	+9.5847E-01	2.77	3.05
113	4.05	+2.5732E-05	+8.4476E-03	+9.5458E-01	2.76	3.03
118	3.83	+2.4710E-05	+8.1121E-03	+9.5722E-01	2.77	3.02
123	3.59	+2.3595E-05	+7.7460E-03	+9.5276E-01	2.76	3.01
128	3.39	+2.2666E-05	+7.4409E-03	+9.5244E-01	2.76	3.00
133	3.23	+2.1922E-05	+7.1969E-03	+9.5719E-01	2.77	3.00
138	3.05	+2.1086E-05	+6.9223E-03	+9.5528E-01	2.76	2.98
143	2.91	+2.0436E-05	+6.7088E-03	+9.5936E-01	2.77	2.98
148	2.77	+1.9785E-05	+6.4953E-03	+9.6130E-01	2.77	2.98
153	2.61	+1.9042E-05	+6.2512E-03	+9.5643E-01	2.77	2.97
158	2.52	+1.8624E-05	+6.1139E-03	+9.6600E-01	2.78	2.97
163	2.41	+1.8112E-05	+5.9461E-03	+9.6922E-01	2.78	2.97
168	2.31	+1.7648E-05	+5.7936E-03	+9.7333E-01	2.79	2.97
173	2.20	+1.7137E-05	+5.6258E-03	+9.7327E-01	2.79	2.97
178	2.11	+1.6719E-05	+5.4886E-03	+9.7696E-01	2.80	2.97
183	2.03	+1.6347E-05	+5.3665E-03	+9.8208E-01	2.80	2.97
188	1.94	+1.5929E-05	+5.2293E-03	+9.8310E-01	2.80	2.97
193	1.86	+1.5557E-05	+5.1072E-03	+9.8570E-01	2.81	2.97
198	1.79	+1.5232E-05	+5.0005E-03	+9.9009E-01	2.81	2.97
203	1.72	+1.4907E-05	+4.8937E-03	+9.9342E-01	2.82	2.97
208	1.65	+1.4581E-05	+4.7869E-03	+9.9568E-01	2.82	2.97
213	1.59	+1.4303E-05	+4.6954E-03	+1.0001E+00	2.83	2.98
218	1.53	+1.4024E-05	+4.6039E-03	+1.0036E+00	2.83	2.98
223	1.48	+1.3792E-05	+4.5276E-03	+1.0097E+00	2.84	2.98
228	1.42	+1.3513E-05	+4.4361E-03	+1.0114E+00	2.84	2.98
233	1.37	+1.3280E-05	+4.3599E-03	+1.0158E+00	2.85	2.99
238	1.32	+1.3048E-05	+4.2836E-03	+1.0195E+00	2.86	2.99
243	1.27	+1.2816E-05	+4.2073E-03	+1.0224E+00	2.86	2.99
248	1.23	+1.2630E-05	+4.1463E-03	+1.0283E+00	2.87	3.00
253	1.18	+1.2398E-05	+4.0701E-03	+1.0297E+00	2.87	3.00
258	1.14	+1.2212E-05	+4.0090E-03	+1.0343E+00	2.88	3.00
263	1.10	+1.2026E-05	+3.9480E-03	+1.0383E+00	2.88	3.00
268	1.06	+1.1840E-05	+3.8870E-03	+1.0417E+00	2.89	3.01
273	1.02	+1.1654E-05	+3.8260E-03	+1.0445E+00	2.89	3.01
278	0.98	+1.1468E-05	+3.7650E-03	+1.0467E+00	2.89	3.01
283	0.94	+1.1283E-05	+3.7040E-03	+1.0482E+00	2.90	3.01
288	0.90	+1.1097E-05	+3.6430E-03	+1.0492E+00	2.90	3.01
293	0.87	+1.0957E-05	+3.5972E-03	+1.0540E+00	2.90	3.01

[Me₃nanneVOCl₂]

Einwaage = 62.5 mg Molmasse = 309.0 g/mol
 Diam.Korr. = 1.31 mm Dia.Lig = .267606 mm
 Feldst. = 6.5349 T²/cm Kern = 1.0
 Curie-K = 2.4339 Theta = -12.2216 K
 Spin = 1.03303 pro Kern = 1.03303 Korrelation = .996642

T	dg	chig	chigk	chim	1/chim	muen	muekw	muecw	muecw
98	3.87	+1.2441e-005	+1.3889e-005	+4.0445e-003	+2.4724e+002	1.780	1.780	1.888	1.888
103	3.52	+1.1601e-005	+1.2248e-005	+3.7848e-003	+2.6421e+002	1.765	1.765	1.867	1.867
108	3.26	+1.0976e-005	+1.1624e-005	+3.5918e-003	+2.7840e+002	1.761	1.761	1.858	1.858
113	3.00	+1.0352e-005	+1.0999e-005	+3.3988e-003	+2.9421e+002	1.752	1.752	1.844	1.844
118	2.79	+9.8476e-006	+1.0495e-005	+3.2430e-003	+3.0835e+002	1.749	1.749	1.837	1.837
123	2.57	+9.3192e-006	+9.9668e-006	+3.0797e-003	+3.2470e+002	1.740	1.740	1.824	1.824
128	2.38	+8.8629e-006	+9.5104e-006	+2.9387e-003	+3.4028e+002	1.734	1.734	1.815	1.815
133	2.23	+8.5026e-006	+9.1501e-006	+2.8274e-003	+3.5368e+002	1.734	1.734	1.812	1.812
138	2.08	+8.1423e-006	+8.7899e-006	+2.7160e-003	+3.6817e+002	1.731	1.731	1.806	1.806
143	1.95	+7.8301e-006	+8.4776e-006	+2.6196e-003	+3.8173e+002	1.730	1.730	1.803	1.803
148	1.83	+7.5418e-006	+8.1894e-006	+2.5305e-003	+3.9517e+002	1.730	1.730	1.800	1.800
153	1.70	+7.2296e-006	+7.8772e-006	+2.4349e-003	+4.1083e+002	1.725	1.725	1.793	1.793
158	1.61	+7.0134e-006	+7.6610e-006	+2.3672e-003	+4.2243e+002	1.729	1.729	1.795	1.795
163	1.52	+6.7973e-006	+7.4448e-006	+2.3004e-003	+4.3469e+002	1.731	1.731	1.795	1.795
168	1.43	+6.5811e-006	+7.2286e-006	+2.2336e-003	+4.4769e+002	1.732	1.732	1.794	1.794
173	1.35	+6.3889e-006	+7.0365e-006	+2.1742e-003	+4.5992e+002	1.734	1.734	1.794	1.794
178	1.27	+6.1968e-006	+6.8443e-006	+2.1149e-003	+4.7283e+002	1.735	1.735	1.793	1.793
183	1.20	+6.0287e-006	+6.6762e-006	+2.0629e-003	+4.8473e+002	1.737	1.737	1.794	1.794
188	1.13	+5.8685e-006	+6.5081e-006	+2.0110e-003	+4.9726e+002	1.738	1.738	1.794	1.794
193	1.08	+5.7404e-006	+6.3889e-006	+1.9739e-003	+5.0661e+002	1.745	1.745	1.799	1.799
198	1.01	+5.5723e-006	+6.2199e-006	+1.9219e-003	+5.2030e+002	1.744	1.744	1.797	1.797
203	0.95	+5.4282e-006	+6.0757e-006	+1.8774e-003	+5.3264e+002	1.745	1.745	1.797	1.797
208	0.90	+5.3081e-006	+5.9557e-006	+1.8403e-003	+5.4338e+002	1.749	1.749	1.800	1.800
213	0.85	+5.1880e-006	+5.8356e-006	+1.8032e-003	+5.5456e+002	1.752	1.752	1.802	1.802
218	0.80	+5.0679e-006	+5.7155e-006	+1.7660e-003	+5.6622e+002	1.754	1.754	1.803	1.803
223	0.76	+4.9718e-006	+5.6194e-006	+1.7364e-003	+5.7590e+002	1.759	1.759	1.807	1.807
228	0.72	+4.8758e-006	+5.5233e-006	+1.7067e-003	+5.8592e+002	1.764	1.764	1.810	1.810
233	0.67	+4.7557e-006	+5.4032e-006	+1.6696e-003	+5.9894e+002	1.763	1.763	1.809	1.809
238	0.63	+4.6596e-006	+5.3071e-006	+1.6399e-003	+6.0978e+002	1.766	1.766	1.811	1.811
243	0.59	+4.5635e-006	+5.2111e-006	+1.6102e-003	+6.2102e+002	1.769	1.769	1.812	1.812
248	0.55	+4.4674e-006	+5.1150e-006	+1.5805e-003	+6.3269e+002	1.770	1.770	1.813	1.813
253	0.51	+4.3714e-006	+5.0189e-006	+1.5508e-003	+6.4480e+002	1.771	1.771	1.813	1.813
258	0.48	+4.2993e-006	+4.9469e-006	+1.5286e-003	+6.5419e+002	1.775	1.775	1.817	1.817
263	0.45	+4.2273e-006	+4.8748e-006	+1.5063e-003	+6.6386e+002	1.779	1.779	1.820	1.820
268	0.41	+4.1312e-006	+4.7787e-006	+1.4766e-003	+6.7721e+002	1.779	1.779	1.819	1.819
273	0.38	+4.0591e-006	+4.7067e-006	+1.4543e-003	+6.8757e+002	1.781	1.781	1.821	1.821
278	0.35	+3.9871e-006	+4.6346e-006	+1.4321e-003	+6.9826e+002	1.784	1.784	1.823	1.823
283	0.32	+3.9150e-006	+4.5626e-006	+1.4098e-003	+7.0929e+002	1.786	1.786	1.824	1.824
288	0.29	+3.8430e-006	+4.4905e-006	+1.3875e-003	+7.2067e+002	1.787	1.787	1.825	1.825
293	0.26	+3.7709e-006	+4.4185e-006	+1.3653e-003	+7.3243e+002	1.788	1.788	1.825	1.825

[Me₃naneV μ -O μ -(Ac)₂ VMe₃nane]I₂

Einwaage	= 28.52 [mg]	Molekulargewicht	= 831.68 [g/mol]
Feldstärke	= 6.5856 [T ² /cm]	Anzahl der Kerne	= 2
diamag. Korrektur	= 564.00 [-X _m ·10 ⁻⁶]	entsprechend	= 0.1299 [mg]
Köcherkorrektur	= 1.31 [mg]	Weiß-Temperatur θ	= 10.3 [K]
Korrelation	= 0.9995	Curie-Konstante C	= 0.39
μ_{eff} (c) 293 K	= 3.25 [B.M.]	ung.El./Kern	= 2.40
μ_{eff} (CW) 293 K	= 3.19 [B.M.]	ung.El./Kern	= 2.34
zu X _m addierter TIP-Wert	= +0.000E+00	[-X _m ·10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	

T	dg	Xg	X _m	X _m ·T	μ_{ck}	μ_{CWk}
98	5.53	+3.6404E-05	+3.0277E-02	+2.9671E+00	3.44	3.26
103	5.04	+3.3845E-05	+2.8148E-02	+2.8992E+00	3.40	3.23
108	4.65	+3.1808E-05	+2.6454E-02	+2.8570E+00	3.38	3.21
113	4.30	+2.9980E-05	+2.4934E-02	+2.8175E+00	3.36	3.20
118	4.03	+2.8569E-05	+2.3761E-02	+2.8038E+00	3.35	3.20
123	3.75	+2.7107E-05	+2.2544E-02	+2.7730E+00	3.33	3.19
128	3.50	+2.5801E-05	+2.1458E-02	+2.7467E+00	3.31	3.18
133	3.31	+2.4809E-05	+2.0633E-02	+2.7442E+00	3.31	3.18
138	3.11	+2.3764E-05	+1.9764E-02	+2.7275E+00	3.30	3.18
143	2.94	+2.2876E-05	+1.9026E-02	+2.7207E+00	3.30	3.18
148	2.77	+2.1988E-05	+1.8287E-02	+2.7065E+00	3.29	3.17
153	2.59	+2.1048E-05	+1.7505E-02	+2.6783E+00	3.27	3.16
158	2.48	+2.0474E-05	+1.7028E-02	+2.6904E+00	3.28	3.17
163	2.35	+1.9795E-05	+1.6463E-02	+2.6835E+00	3.28	3.17
168	2.24	+1.9220E-05	+1.5985E-02	+2.6855E+00	3.28	3.18
173	2.12	+1.8593E-05	+1.5464E-02	+2.6752E+00	3.27	3.17
178	2.02	+1.8071E-05	+1.5029E-02	+2.6752E+00	3.27	3.17
183	1.92	+1.7549E-05	+1.4595E-02	+2.6709E+00	3.27	3.17
188	1.83	+1.7079E-05	+1.4204E-02	+2.6704E+00	3.27	3.18
193	1.74	+1.6609E-05	+1.3813E-02	+2.6659E+00	3.27	3.18
198	1.66	+1.6191E-05	+1.3466E-02	+2.6662E+00	3.27	3.18
203	1.57	+1.5721E-05	+1.3075E-02	+2.6542E+00	3.26	3.17
208	1.50	+1.5355E-05	+1.2771E-02	+2.6563E+00	3.26	3.18
213	1.43	+1.4990E-05	+1.2466E-02	+2.6554E+00	3.26	3.18
218	1.36	+1.4624E-05	+1.2162E-02	+2.6514E+00	3.26	3.18
223	1.30	+1.4311E-05	+1.1902E-02	+2.6541E+00	3.26	3.18
228	1.24	+1.3997E-05	+1.1641E-02	+2.6542E+00	3.26	3.18
233	1.18	+1.3684E-05	+1.1381E-02	+2.6517E+00	3.26	3.18
238	1.13	+1.3423E-05	+1.1163E-02	+2.6569E+00	3.26	3.19
243	1.07	+1.3109E-05	+1.0903E-02	+2.6494E+00	3.25	3.19
248	1.03	+1.2900E-05	+1.0729E-02	+2.6608E+00	3.26	3.19
253	0.98	+1.2639E-05	+1.0512E-02	+2.6595E+00	3.26	3.19
258	0.93	+1.2378E-05	+1.0295E-02	+2.6560E+00	3.26	3.19
263	0.88	+1.2117E-05	+1.0077E-02	+2.6503E+00	3.26	3.19
268	0.84	+1.1908E-05	+9.9036E-03	+2.6542E+00	3.26	3.19
273	0.80	+1.1699E-05	+9.7298E-03	+2.6562E+00	3.26	3.20
278	0.74	+1.1386E-05	+9.4692E-03	+2.6324E+00	3.24	3.18
283	0.70	+1.1177E-05	+9.2954E-03	+2.6306E+00	3.24	3.18
288	0.66	+1.0968E-05	+9.1217E-03	+2.6270E+00	3.24	3.18
293	0.63	+1.0811E-05	+8.9914E-03	+2.6345E+00	3.25	3.19

[Me₃aneVO μ-(Ac)₂ VOMe₃ane]I₂

Einwaage	= 26.01 [mg]	Molekulargewicht	= 848.00 [g/mol]
Feldstärke	= 6.5349 [T ² /cm]	Anzahl der Kerne	= 2
diamag. Korrektur	= 460.00 [-Xm·10 ⁶]	entsprechend	= 0.0939 [mg]
Kocherkorrektur	= 1.24 [mg]	Weiß-Temperatur θ	= 187.9 [K]
Korrelation	= ±1161.3720	Curie-Konstante C	= 30.13
μ _{eff} (C) 293 K	= 1.60 [B.M.]	ung.El./Kern	= 0.88
μ _{eff} (CW) 293 K	= 0.96 [B.M.]	ung.El./Kern	= 0.38
zu X _m addierter TIP-Wert	= +0.000E+00	[-X _m ·10 ⁶ cm ³ /mol]	

T	dg	Xg	Xm	Xm·T	μ _{ck}	μ _{mk}
113	-1.01	+1.8693E-06	+1.5852E-03	+1.7913E-01	0.85	7.08
118	-0.99	+1.9848E-06	+1.6831E-03	+1.9860E-01	0.89	7.30
123	-0.96	+2.1579E-06	+1.8299E-03	+2.2508E-01	0.95	7.62
128	-0.94	+2.2734E-06	+1.9278E-03	+2.4676E-01	0.99	7.82
133	-0.93	+2.3311E-06	+1.9767E-03	+2.6291E-01	1.03	7.92
138	-0.91	+2.4465E-06	+2.0746E-03	+2.8630E-01	1.07	8.12
143	-0.90	+2.5042E-06	+2.1236E-03	+3.0367E-01	1.10	8.21
148	-0.89	+2.5619E-06	+2.1725E-03	+3.2153E-01	1.13	8.31
153	-0.88	+2.6196E-06	+2.2215E-03	+3.3988E-01	1.17	8.41
158	-0.87	+2.6774E-06	+2.2704E-03	+3.5872E-01	1.20	8.50
163	-0.87	+2.6774E-06	+2.2704E-03	+3.7008E-01	1.22	8.50
168	-0.86	+2.7351E-06	+2.3193E-03	+3.8965E-01	1.25	8.60
173	-0.86	+2.7351E-06	+2.3193E-03	+4.0125E-01	1.27	8.60
178	-0.86	+2.7351E-06	+2.3193E-03	+4.1284E-01	1.28	8.60
183	-0.85	+2.7928E-06	+2.3683E-03	+4.3340E-01	1.32	8.70
188	-0.85	+2.7928E-06	+2.3683E-03	+4.4524E-01	1.33	0.03
193	-0.85	+2.7928E-06	+2.3683E-03	+4.5708E-01	1.35	0.22
198	-0.85	+2.7928E-06	+2.3683E-03	+4.6892E-01	1.37	0.31
203	-0.85	+2.7928E-06	+2.3683E-03	+4.8076E-01	1.39	0.38
208	-0.85	+2.7928E-06	+2.3683E-03	+4.9260E-01	1.40	0.44
213	-0.85	+2.7928E-06	+2.3683E-03	+5.0445E-01	1.42	0.49
218	-0.85	+2.7928E-06	+2.3683E-03	+5.1629E-01	1.44	0.53
223	-0.85	+2.7928E-06	+2.3683E-03	+5.2813E-01	1.45	0.58
228	-0.85	+2.7928E-06	+2.3683E-03	+5.3997E-01	1.47	0.62
233	-0.86	+2.7351E-06	+2.3193E-03	+5.4041E-01	1.47	0.65
238	-0.86	+2.7351E-06	+2.3193E-03	+5.5200E-01	1.49	0.68
243	-0.86	+2.7351E-06	+2.3193E-03	+5.6360E-01	1.50	0.71
248	-0.86	+2.7351E-06	+2.3193E-03	+5.7520E-01	1.52	0.75
253	-0.87	+2.6774E-06	+2.2704E-03	+5.7441E-01	1.52	0.77
258	-0.87	+2.6774E-06	+2.2704E-03	+5.8576E-01	1.53	0.80
263	-0.87	+2.6774E-06	+2.2704E-03	+5.9712E-01	1.55	0.83
268	-0.87	+2.6774E-06	+2.2704E-03	+6.0847E-01	1.56	0.85
273	-0.88	+2.6196E-06	+2.2215E-03	+6.0646E-01	1.56	0.87
278	-0.88	+2.6196E-06	+2.2215E-03	+6.1757E-01	1.57	0.89
283	-0.88	+2.6196E-06	+2.2215E-03	+6.2867E-01	1.59	0.92
288	-0.89	+2.5619E-06	+2.1725E-03	+6.2568E-01	1.58	0.93
293	-0.89	+2.5619E-06	+2.1725E-03	+6.3655E-01	1.60	0.96

[Me₃naneVO μ-(OH)₂ CuMe₃nane](ClO₄)₂

Einwaage	= 17.30 [mg]	Molekulargewicht	= 705.95 [g/mol]
Feldstärke	= 6.5349 [T ² /cm]	Anzahl der Kerne	= 2
diamag. Korrektur	= 380.60 [-X _m ·10 ⁻⁶]	entsprechend	= 0.0622 [mg]
Köcherkorrektur	= 1.31 [mg]	Weiß-Temperatur θ	= 0.4 [K]
Korrelation	= 0.9985	Curie-Konstante C	= 1.05
μ _{eff} (C) 293 K	= 1.95 [B.M.]	ung.El./Kern	= 1.20
μ _{eff} (CW) 293 K	= 1.95 [B.M.]	ung.El./Kern	= 1.19
zu X _m addierter TIP-Wert	= +0.000E+00	[-X _m ·10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	

T	dg	Xg	Xm	Xm·T	μck	μcwk
98	0.32	+1.4683E-05	+1.0366E-02	+1.0158E+00	2.02	2.01
103	0.22	+1.3816E-05	+9.7531E-03	+1.0046E+00	2.00	2.00
108	0.13	+1.3035E-05	+9.2018E-03	+9.9379E-01	1.99	1.99
113	0.04	+1.2254E-05	+8.6505E-03	+9.7750E-01	1.98	1.97
118	-0.03	+1.1646E-05	+8.2217E-03	+9.7016E-01	1.97	1.97
123	-0.10	+1.1039E-05	+7.7929E-03	+9.5852E-01	1.96	1.95
128	-0.16	+1.0518E-05	+7.4253E-03	+9.5044E-01	1.95	1.95
133	-0.21	+1.0084E-05	+7.1190E-03	+9.4683E-01	1.95	1.94
138	-0.26	+9.6505E-06	+6.8127E-03	+9.4016E-01	1.94	1.94
143	-0.30	+9.3034E-06	+6.5677E-03	+9.3918E-01	1.94	1.94
148	-0.34	+8.9563E-06	+6.3227E-03	+9.3576E-01	1.93	1.93
153	-0.38	+8.6092E-06	+6.0777E-03	+9.2988E-01	1.93	1.93
158	-0.40	+8.4356E-06	+5.9551E-03	+9.4091E-01	1.94	1.94
163	-0.44	+8.0886E-06	+5.7101E-03	+9.3075E-01	1.93	1.93
168	-0.46	+7.9150E-06	+5.5876E-03	+9.3872E-01	1.94	1.94
173	-0.49	+7.6547E-06	+5.4038E-03	+9.3486E-01	1.93	1.93
178	-0.51	+7.4811E-06	+5.2813E-03	+9.4007E-01	1.94	1.94
183	-0.53	+7.3076E-06	+5.1588E-03	+9.4406E-01	1.94	1.94
188	-0.55	+7.1341E-06	+5.0363E-03	+9.4682E-01	1.95	1.94
193	-0.57	+6.9605E-06	+4.9138E-03	+9.4836E-01	1.95	1.95
198	-0.59	+6.7870E-06	+4.7913E-03	+9.4867E-01	1.95	1.95
203	-0.61	+6.6134E-06	+4.6687E-03	+9.4775E-01	1.95	1.95
208	-0.63	+6.4399E-06	+4.5462E-03	+9.4562E-01	1.94	1.94
213	-0.64	+6.3531E-06	+4.4850E-03	+9.5530E-01	1.95	1.95
218	-0.66	+6.1796E-06	+4.3625E-03	+9.5102E-01	1.95	1.95
223	-0.67	+6.0928E-06	+4.3012E-03	+9.5917E-01	1.96	1.96
228	-0.69	+5.9192E-06	+4.1787E-03	+9.5274E-01	1.95	1.95
233	-0.70	+5.8325E-06	+4.1174E-03	+9.5936E-01	1.96	1.96
238	-0.72	+5.6589E-06	+3.9949E-03	+9.5079E-01	1.95	1.95
243	-0.73	+5.5721E-06	+3.9337E-03	+9.5588E-01	1.96	1.95
248	-0.74	+5.4854E-06	+3.8724E-03	+9.6035E-01	1.96	1.96
253	-0.76	+5.3118E-06	+3.7499E-03	+9.4872E-01	1.95	1.95
258	-0.77	+5.2251E-06	+3.6886E-03	+9.5167E-01	1.95	1.95
263	-0.78	+5.1383E-06	+3.6274E-03	+9.5400E-01	1.95	1.95
268	-0.79	+5.0515E-06	+3.5661E-03	+9.5572E-01	1.95	1.95
273	-0.80	+4.9647E-06	+3.5049E-03	+9.5682E-01	1.96	1.95
278	-0.81	+4.8780E-06	+3.4436E-03	+9.5732E-01	1.96	1.96
283	-0.82	+4.7912E-06	+3.3823E-03	+9.5720E-01	1.96	1.96
288	-0.83	+4.7044E-06	+3.3211E-03	+9.5647E-01	1.96	1.95
293	-0.84	+4.6176E-06	+3.2598E-03	+9.5513E-01	1.95	1.95

10. Literaturverzeichnis

- [1] P.Chaudhuri,
unveröffentlichte Ergebnisse

- [2] G.Backes-Dahmann, W.Herrmann, K.Wieghardt, J.Weiß
Inorg.Chem. **24**, 485 (1985)

- [3] G.Backes-Dahmann,
Dissertation, Bochum (1984)

- [4] K.Wieghardt, K.Pohl, U.Bossek
unveröffentlichte Ergebnisse

- [5] K.Pohl, K.Wieghardt, W.Gebert
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **22**, 727 (1983)

- [6] M.S.Okamoto, E.K.Barefield
Inorg.Chim.Acta **17**, 91 (1976)

- [7] K.Wieghardt, W.Schmidt, B.Nuber, B.Prikner, J.Weiß
Chem.Ber. **113**, 36 (1980)

- [8] K.Pohl
Dissertation, Bochum (1986)

- [9] C.Creutz, H.Taube
J.Am.Chem.Soc. **91**, 3988, (1969)

- [10] N.D.Chasteen, The biochemistry of vanadium
Structure and bonding, **53**, 105 (1983)

- [11] K.Kustin, G.C.McLeod
Vanadium and other metal ions in the physiological ecology
of main organisms
Structure and bonding, **53**, 139 (1983)

- [12] E.Pedersen
Acta Chem.Scand. **24**, 3362 (1970)

- [13] M.Hahn
Dissertation, Bochum (1983)

- [14] M.Kleine-Boymann
Dissertation, Bochum (1985)

- [15] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
Ruthenium, Erg., 22 (1970)

- [16] E.E.Mercer, L.W.Gray
J.Am.Chem.Soc. **94**, 6426 (1972)

- [17] E.E.Mercer, P.E.Dumas
Inorg.Chem. **10**, 2755 (1971)

- [18] D.F.Evans
J.Chem.Soc. **1959**, 2003

- [19] H.Schumann, J.Opitz, J.Pickart
Chem.Ber. **113**, 1385 (1980)

- [20] K.Nakamoto
Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination
compounds 3rd Ed., 232 (1978)

- [21] G.Huttner, I.Jibril
Universität Konstanz

- [22] G.Wilkinson
J.Am.Chem.Soc. **101**, 4128 (1979)
- [23] R.Hoffmann, S.Shaik, R.Fisel, R.Summerville
J.Am.Chem.Soc. **102**, 4555 (1980)
- [24] G.Maas
Z.Anorg.Allg.Chem. **432**, 203 (1977)
- [25] T.Glowiak, M.Sabat, H.Sabat, H.F.Rudolf
J.Chem.Soc.Chem.Comm. **1975**, 712
- [26] K.Wieghardt, M.Hahn, W.Swiridoff, J.Weiß
Inorg.Chem. **23**, 94 (1984)
- [27] W.Herrmann
Dissertation, Bochum (1984)
- [28] M.B.Robin, P.Day
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. **10**, 247 (1967)
- [29] G.C.Allen, N.S.Hush
Prog.Inorg.Chem. **8**, 357 (1967)
- [30] C.Creutz
Prog.Inorg.Chem. **30**, 1 (1983)
- [31] K.Pohl
Dissertation, Bochum (1986)
- [32] Gmelin
Handbuch der anorganischen Chemie, Os Suppl.1 (1980)
- [33] K.Wieghardt, M.Köppen, W.Swiridoff, J.Weiß
J.Chem.Soc.Dalton **1983**, 1869

- [34] C.Pomp
unveröffentliche Ergebnisse
- [35] M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh
Spektroskopische Methoden in der Organische Chemie
1.Aufl., 66 (1979)
- [36] M.Hahn
Dissertation, Bochum (1983)
- [37] W.Schmidt
Dissertation, Hannover (1979)
- [38] A.Schilt
J.Am.Chem.Soc. **85**, 904 (1963)
- [39] A.Weiss, H.Witte
Magnetochemie, 1.Aufl., 181 (1973)
- [40] K.Wieghardt, U.Bossek, K.Volckmar, W.Swiridoff, J.Weiß
Inorg.Chem. **23**, 1387 (1984)
- [41] R.W.Asmussen
Magnetokemiske Untersorgelser over Uorganiske
Kompleksforbindelser, 119 (1944)
- [42] R.Mattes, H.Förster
J.Solid State Chem. **45**, 154 (1982)
- [43] A.B.P.Lever
Inorganic electronic spectroscopy, 260 (1968)
- [44] A.B.P.Lever
Inorganic electronic spectroscopy, 68 (1968)

- [45] D.Reinen
persönliche Mitteilung
- [46] K.Wieghardt, G.Backes-Dahmann
Z.Anorg.Allg.Chem. **499**, 44 (1983)
- [47] J.Weiß, B.Nuber
Universität Heidelberg
- [48] P.Chandrasehkar, P.H.Bird
Inorg.Chem. **23**, 3677 (1984)
- [49] J.Weiß, B.Nuber
Universität Heidelberg
- [50] C.J.O'Connor
Magnetochimistry - Advances in theory and experimentation
Prog.Inorg.Chem. **29**, 203 (1982)
- [51] G.Fresen
Diplomarbeit, Bochum (1987)
- [52] K.Wieghardt, U.Bossek, D.Ventur, J.Weiß
J.Chem.Soc.Chem.Comm. **1985**, 347
- [53] C.Dismukes, S.Lippard et.al.
J.Am.Chem.Soc. **109**, 1435 (1987)
- [54] R.Llusar, F.A.Cotton
Texas A+M University
- [55] J.E.Huheey
Inorganic Chemistry, 2nd Ed., 375 (1978)

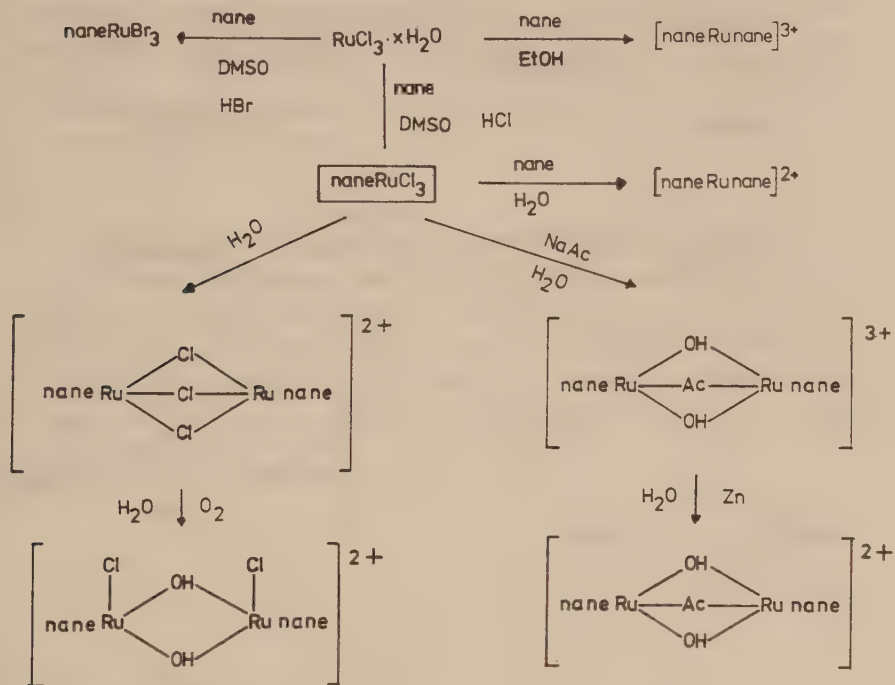
- [56] O.Kahn
Angew.Chem. **97**, 837 (1985)
- [57] P.Chaudhuri, M.Guttman, D.Ventur, K.Wieghardt, J.Weiß, B.Nuber
J.Chem.Soc.Chem.Comm. **1985**, 1617
- [58] P.Chaudhuri, K.Oder, K.Wieghardt, B.Nuber, J.Weiß
Inorg.Chem. **25**, 2818 (1986)
- [59] A.T.Casey, J.R.Thackeray
Aust.J.Chem. **25**, 1195 (1972)
- [60] J.C.Bonner, M.E.Fisher
Phys.Ber. **135**, A 640 (1964)
- [61] E.Sinn, D.R.Dakternieks, C.M.Harris, P.J.Milham, B.S.Morris
Inorg.Nucl.Chem.Letters **5**, 97 (1969)
- [62] R.C.Paul, N.C.Sharma, S.Singh, A.K.Sharma
Proc.Indian Nat.Sci.Acad Part A **40**, 64 (1974)
- [63] G.Milazzo, S.Caroli
Tables of standard electrode potentials 293 (1978)
- [64] R.Nicholson, I.Shain
Anal.Chem. **36**, 706 (1964)
- [65] D.Richardson, H.Taube
Inorg.Chem. **20**, 1278 (1981)
- [66] O.Kahn
Angew.Chem. **97**, 837 (1985)
- [67] P.Chaudhuri, D.Ventur, K.Wieghardt, E.Peters, K.Peters, A.Simon
Angew.Chem. **97**, 55 (1985)

- [68] P.Chaudhuri
persönliche Mitteilung
- [69] H.Hartkamp
Z.Anal.Chem. **171**, 262 (1959)
- [70] O.Kahn, P.Tola, J.Galy, H.Coudanne
J.Am.Chem.Soc. **100**, 3931 (1978)
- [71] K.Wieghardt, W.Schmidt, B.Nuber, J.Weiß
Chem.Ber. **112**, 2220 (1979)
- [72] J.E.Richman, T.J.Atkins
J.Am.Chem.Soc. **96**, 2268 (1974)
- [73] M.Köppen
Diplomarbeit, Bochum (1982)
- [74] A.Weiss, H.Witte
Magnetochemie, 1.Aufl., 76 (1973)

11. Zusammenfassung

Die Komplexchemie der Elemente Ruthenium, Osmium und Vanadium mit den makrocyclischen Liganden 1.4.7.-Triazacyclononan und N,N',N''-Trimethyl-1.4.7.-Triazacyclononan ist Gegenstand dieser Arbeit.

Die Reaktionen des Liganden nane mit Ruthenium lassen sich in dem folgenden Schema zusammenfassen:

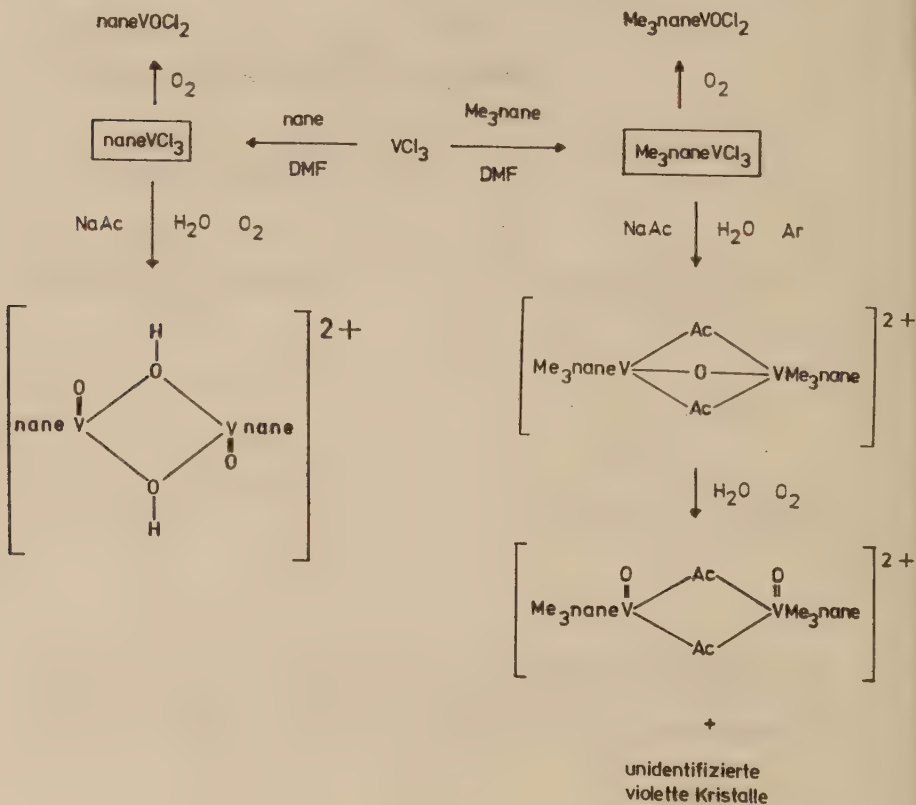


Die entstehenden Komplexe wurden (bis auf eine Ausnahme) als Feststoffe isoliert und durch ihre Elementaranalysen, Infrarot- und UV/VIS-Spektren sowie durch ihre magnetischen Eigenschaften cha-

rakterisiert. Die Umsetzung des Liganden Me₃nane mit RuCl₃·xH₂O führte zu keinem Ergebnis.

Durch die Umsetzung von Kaliumhexachloroosmat mit dem Liganden nane konnte nur eine Koordinationsverbindung synthetisiert werden: [naneOsCl₃]. Der Versuch, aus dieser Verbindung mehrkernige Osmiumkomplexe darzustellen blieb erfolglos.

Die Resultate der Umsetzungen von Vanadiumtrichlorid mit den Liganden nane und Me₃nane lassen sich im nächsten Schema zusammenfassen:



Alle Komplexe wurden elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert. Von den acetatverbrückten Zweikernkomplexen wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Diese Komplexe zeigen ungewöhnliche magnetische Eigenschaften, deren genauere Untersuchung zur Zeit noch nicht abgeschlossen ist.

Die Reaktion von $[\text{Me}_3\text{naneVOCl}_2]$ mit $[\text{Me}_3\text{naneCuCl}_2]$ führt zu dem Produkt $[\text{Me}_3\text{naneVO } \mu\text{-(OH)}_2 \text{ CuMe}_3\text{nane}]^{2+}$; es entstehen daneben noch die reinen Kupferkomplexe $[\text{Me}_3\text{naneCu } \mu\text{-(OH)}_2 \text{ CuMe}_3\text{nane}]^{2+}$ und $[\text{Me}_3\text{naneCu } \mu\text{-OH } \mu\text{-Cl CuMe}_3\text{nane}]^{2+}$. Der Kupfer-Vanadium-Komplex ist ferromagnetisch gekoppelt, was sich durch einfache Molekülorbital-Betrachtungen erklären läßt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Komplexchemie der Elemente Ruthenium, Osmium und Vanadium mit den Liganden nane und Me_3nane eine Reihe von Phänomenen aufweist (Metall-Metall-Bindungen, gemischt-valente Komplexe, vorhersagbare magnetische Eigenschaften von Mehrkernkomplexen), die Schwerpunkte moderner Koordinationschemie bilden, deren endgültige Erforschung aber noch lange nicht abgeschlossen sein dürfte.

Lebenslauf:

Name:	Martin Köppen	
Geburtsdatum:	09.06.1958	
Geburtsort:	Bochum	
Familienstand:	ledig	
Staatsangehörigkeit:	deutsch	
Schulausbildung:	1965 - 1968	Volksschule Feldsieper Str. in Bochum
	1968 - 1977	Goethe-Schule in Bochum
Wehrdienst:	01.07.1977 - 30.09.1978	Grundwehrdienst in Rheine
Studium:	15.10.1978	Grundstudium der Chemie an der RUB
	06.10.1980	Diplomvorexamen (gut)
	15.10.1980	Hauptstudium der Chemie an der RUB
	01.06.1982 -	Diplomarbeit am Lehr- stuhl für anorganische Chemie I bei Prof.Dr.K. Wieghardt. Thema: Platin(II)- und Platin(IV)-Komplexe des Liganden 1.4.7.-Triaza- cyclononan
	24.11.1982	Diplomhauptexamen (gut)
	01.01.1983	Anfertigung der Dis- sertation am Lehrstuhl für anorganische Che- mie I unter Anleitung von Prof.Dr.K.Wieg- hardt
Berufstätigkeit:	01.10.1982 - 28.02.1987	studentische Hilfskraft an der RUB
	01.03.1983 - 28.02.1987	wissenschaftlicher Mit- arbeiter an der RUB



